

Chem.

2579m

Chem. 257 gm

Rochleder

ANLEITUNG
ZUR
ANALYSE VON PFLANZEN
UND
PFLANZENTHEILEN

VON
FRIEDRICH ROCHLEDER,
MED. DR. UND PROF.

WÜRZBURG.

VERLAG DER STAHEL'SCHEN BUCH- UND KUNSTHANDLUNG.

1858.

148-149.



V O R W O R T.

Ich gebe diese Anleitung zur Analyse von Vegetabilien, zu deren Ausarbeitung ich von mehreren Seiten aufgefordert wurde, hiemit in die Hände des Publikums und finde es nicht überflüssig, über den Zweck, den zu erreichen ich mir dabei vorgesetzt hatte, sowie über die Form der Behandlung des Gegenstandes einige Worte vorauszuschicken, die geeignet und bestimmt sind, mancherlei Missverständnissen vorzubeugen.

Mein Zweck bei der Abfassung der vorliegenden Schrift war, denjenigen, welche Untersuchungen von Pflanzentheilen ausführen wollen, eine Erleichterung bei ihren Untersuchungen zu verschaffen, indem es ihnen nicht schwer sein wird, diejenigen Trennungsmethoden darin aufzufinden, von denen man bei den meisten Analysen Gebrauch zu machen Veranlassung findet.

Es sind Fälle denkbar, in welchen der Gang der Analyse, wie er hier beschrieben ist, nicht der am schnellsten

zum Ziele führende sein wird. Ich glaube, dass dieses nicht gegen die Brauchbarkeit der vorliegenden Anleitung spricht. Da man die Bestandtheile, die in einem Theile eines Vegetabiles enthalten sind, eben so wenig als die Eigenschaften derselben vor der Untersuchung kennt, so muss man, wenn man sich nicht auf die Gunst des Zufalles verlassen will, diejenigen Methoden der Analyse in Anwendung bringen, welche sich bereits in vielen Fällen als zweckdienlich bewährt haben. Man wird bei ihrer Anwendung die Bestandtheile eines zu untersuchenden Materiales in so weit kennen lernen, dass man dann in einzelnen Fällen, wo es nöthig erscheint, einen neuen, kürzeren Weg einzuschlagen, diesen sich wird vorzeichnen können. Der neue, kürzere Weg wird eben auf die Erfahrungen basirt sein, die man bei Verfolgung des älteren Weges sich gesammelt hat.

Die Methode der Analyse eines Pflanzentheiles, welche in der vorliegenden Anleitung vorgezeichnet erscheint, setzt in dem zu untersuchenden Materiale die Gegenwart mehrerer Repräsentanten aus allen bekannten Körperclassen voraus. In einem Pflanzentheile sind sehr selten alle Körperclassen durch einen Repräsentanten vertreten und von vielen Körperclassen findet sich nur ein Repräsentant, aber nicht deren mehre vor. Dadurch wird natürlich in der Mehrzahl der Fälle der Gang der Analyse wesentlich abgekürzt und die Untersuchung bedeutend erleichtert.

Die in diesem kleinen Werke anempfohlene Methode der Analyse ist eine geordnete Zusammenstellung von

vielen Trennungsweisen organischer Substanzen, die nach und nach aufgefunden und in passenden Fällen mit Erfolg in Anwendung gebracht wurden. Ich habe es für überflüssig gehalten, bei jeder einzelnen Trennungsmethode den Namen des Chemikers anzuführen, der sie zuerst in Anwendung brachte. Ich glaubte, darauf ausdrücklich aufmerksam machen zu müssen, damit ich auch den Schein vermeide, als ob ich mir diese Entdeckungen als Eigenthum vindiciren wollte. Ich habe nur die Absicht dabei gehabt, alles aus dieser Schrift wegzulassen, was das Volum vermehrt ohne den Werth und die Brauchbarkeit zu vergrößern.

Wer in diesen Blättern eine Anleitung zu finden glaubt, wie man zwei oder drei bekannte Körper von einander trennt, der wird sich beim Lesen dieser Schrift getäuscht finden.

Wollte man, wie dieses bei der Analyse unorganischer Körper ausführbar ist, angeben, wie jeder bis jetzt bekannte organische Pflanzenbestandtheil von allen andern bekannten zu trennen sei, so würde man leicht ein bänderreiches Werk zu liefern im Stande sein, was für Niemanden brauchbar wäre.

In einem Pflanzentheile, den man analysiren will, sind nicht nur bis jetzt bekannte Bestandtheile enthalten, sondern möglicher Weise auch mehrere bis jetzt noch nicht gekannte Stoffe, deren Anwesenheit in den Trennungsmethoden der bis jetzt bekannten Körper wesentliche Abänderungen nöthig machen würde.

Hat man einmal die Gegenwart mehrerer, bekannter Körper bei einer Analyse sicher nachgewiesen, so ist ihre Trennung von einander meist nicht mehr nöthig und hat sie dennoch zu geschehen, so ist es leicht, sie zu bewerkstelligen, wenn man auf die Eigenschaften der Körper, die man trennen muss und die ihrer Verbindungen Rücksicht nimmt.

Wer einen Pflanzentheil analysirt, hat eben die Aufgabe, die Bestandtheile, die das zu untersuchende Material enthält, kennen zu lernen und dabei zu ermitteln, ob sie bereits bekannte oder bisher noch unbekannte Substanzen sind. Ehe diess entschieden werden kann, müssen die Substanzen meist schon getrennt worden sein. Ein Buch, das die Methoden kennen lehrt, die schon bekannten Körper von einander zu trennen, nützt also dem nichts, der eine Analyse eines Pflanzentheiles vornehmen will.

Es wären zwei Formen der Bearbeitung des Materiales möglich gewesen, das den Inhalt dieser Schrift bildet, verschieden von der Behandlungsweise, die ich gewählt habe. Die eine davon wäre darin bestanden, die einzelnen allgemeinen Trennungsmethoden, wie z. B. fractionirte Destillation, fractionirte Fällung u. s. w. in eben so vielen einzelnen Abschnitten ausführlich zu beschreiben. Es wäre aber dann schwierig gewesen, in leicht übersichtlicher Weise anzugeben, in welchen bestimmten Fällen die eine oder die andere dieser Methoden in Anwendung gezogen werden soll. Die zweite Form wäre die gewesen, die einzelnen Körperclassen, z. B. organische Basen, flüchtige

Säuren u. s. w. gesondert in Betracht zu ziehen, jede dieser Classen in mehre Unterabtheilungen zu theilen und bei jeder einzelnen Unterabtheilung anzugeben, wie die Körper, welche ihr angehören, von den Gliedern aller andern Unterabtheilungen zu scheiden und wie mehre Repräsentanten einer und derselben Unterabtheilung von einander zu trennen seien. Bei dieser Form wäre eine Zerstückelung des Inhaltes in viele Abschnitte unvermeidlich gewesen und alle Uebersicht dadurch verloren gegangen.

Ich glaubte die Form, die ich gewählt habe, diesen beiden andern vorziehen zu müssen, da sie dem, der sich mit einer Pflanzenanalyse beschäftigt, es viel leichter macht, sich über den zu befolgenden Gang der Operationen Auskunft in dieser Anleitung zur Analyse zu suchen.

Möge dieselbe dazu beitragen, dass viele, für die Wissenschaft brauchbare Pflanzenanalysen zu Tage gefördert werden. Von den bis jetzt Ausgeführten hat nur die Minderzahl Resultate geliefert, die einer weiteren Verwerthung in der Wissenschaft fähig sind.

PRAG, den 19. October 1857.

DR. ROCHLEDER.

The first of these is the fact that the
 system is not a simple one. It is a
 complex one, and it is one that is
 not easily understood. It is a system
 that is not easily understood, and it
 is one that is not easily understood.
 It is a system that is not easily
 understood, and it is one that is not
 easily understood. It is a system that
 is not easily understood, and it is one
 that is not easily understood.

The second of these is the fact that the
 system is not a simple one. It is a
 complex one, and it is one that is
 not easily understood. It is a system
 that is not easily understood, and it
 is one that is not easily understood.
 It is a system that is not easily
 understood, and it is one that is not
 easily understood. It is a system that
 is not easily understood, and it is one
 that is not easily understood.

The third of these is the fact that the
 system is not a simple one. It is a
 complex one, and it is one that is
 not easily understood. It is a system
 that is not easily understood, and it
 is one that is not easily understood.
 It is a system that is not easily
 understood, and it is one that is not
 easily understood. It is a system that
 is not easily understood, and it is one
 that is not easily understood.

EINLEITUNG.

Die medizinische Wirkung, welche manchen Pflanzen oder Theilen von Pflanzen zukömmt, mag die erste Veranlassung zur Untersuchung von Pflanzen überhaupt gewesen sein. Wahrscheinlich ist es, dass Analysen von Pflanzen, besonders Pflanzensäften, die ersten, uranfänglichen Bestrebungen in analytisch-chemischer Beziehung waren, wenn auch sie den Namen einer Analyse kaum verdienen mochten in dem Sinne, den wir heute mit diesem Worte verbinden. Leiten ja sogar Einige das Wort „Chemie“ von *χυμος* (der Saft) ab, da Pflanzensäfte der Gegenstand der ersten chemischen Versuche gewesen sein sollen. — Die Anwendbarkeit vieler Pflanzen in technischer Beziehung war die später sich geltend machende Veranlassung zur Analyse von Gewächsen oder ihren Theilen. Es erklärt sich von selbst, warum die ersten Bestrebungen nicht darauf gerichtet waren, alle Bestandtheile einer Pflanze oder eines Theiles einer Pflanze zu ermitteln, sondern einen oder den andern Stoff zu isoliren zum Zwecke hatten. Man suchte eben bei heilkräftigen oder Giftpflanzen den medizinisch wirksamen Stoff oder das Gift, bei den in der Industrie gebrauchten Gewächsen den Stoff, um dessen willen sie gebraucht wurden, z. B. Farbstoffe, Gerbstoff u. dergl. mehr, zu isoliren. Deshalb finden wir auch selten Analysen von allen Theilen einer Pflanze. Meist liegen nur Analysen einzelner Theile von Pflanzen vor, die eben in der Medizin oder Industrie Anwendung fanden. Alle Analysen wurden aus Rücksichten angestellt, die der Chemie als Wissenschaft fremd bleiben mussten. Es handelte sich dabei lediglich um medizinische oder technische Zwecke. Erst in neuerer Zeit begann eine andere Periode in der Untersuchung der Pflanzen, in welcher

die früher vorherrschenden Rücksichten mehr und mehr in den Hintergrund traten. Man war zur Einsicht gekommen, dass ein Bestandtheil eines Pflanzentheiles, ganz abgesehen von seiner Verwendbarkeit zu verschiedenen Zwecken, für die Pflanze denselben Grad der Wichtigkeit besitze, wie jeder andere. Man sah ein, dass alle Bestandtheile einer Pflanze unter einander im nächsten Zusammenhange stehen müssen, dass einer aus dem andern herausgebildet werde, die Existenz des einen Bestandtheiles nicht unabhängig von der Existenz der Uebrigen gedacht werden könne, dass alle Bestandtheile Glieder einer Kette seien. Die nächste Folge dieser neueren Anschauungsweise war eine Aenderung in der Untersuchungsweise der Vegetabilien. Es konnte nicht mehr von einem einseitigen Streben nach der Isolirung eines Stoffes die Rede sein, mit Vernachlässigung aller andern, zugleich vorkommenden Bestandtheile. Es war die Nothwendigkeit vorhanden, alle Bestandtheile eines Pflanzentheiles durch die Analyse aufzusuchen und näher kennen zu lernen. Die Fragen nach der Entstehungsweise eines Bestandtheiles aus den übrigen, nach der Art seiner Verwendung durch Uebergang in andere Stoffe haben genauere Analysen mit Berücksichtigung aller Bestandtheile zum Bedürfnisse gemacht.

Die ersten Bemühungen der Chemiker bei der Analyse von Pflanzen und ihren Theilen waren darauf beschränkt, die Bestandtheile, soweit es durch ihr ungleiches Verhalten zu Lösungsmitteln möglich war, von einander zu trennen. Die so getrennten Substanzen, oft noch Gemenge mehrerer Substanzen, wurden mit eigenthümlichen Namen belegt, ihre Zusammensetzung, ihr Verhalten gegen andere Körper, mit Ausnahme einiger Farbenscheinungen oder Niederschläge nach Zusatz von Reagentien, wurden nicht weiter untersucht. Aus der Aehnlichkeit der Eigenschaften einzelner Bestandtheile mit schon bekannten Körpern wurde auf deren Identität mit denselben geschlossen.

Während eine grosse Anzahl solcher, im höchsten Grade unvollkommener Analysen eine unendliche Menge verschiedener Bestandtheile in den verschiedenen Pflanzen mehr ahnen liess als nachzuweisen vermochte, suchten andere Chemiker einzelne der aufgefundenen Bestandtheile näher zu untersuchen.

Es war ganz in der Natur der Sache begründet, dass zur Erforschung der Zusammensetzung und Constitution dieser einzelnen Bestandtheile vorzugsweise diejenigen Körper gewählt wurden, deren Eigenschaften die Isolirung und Reindarstellung erleichterten und eine Garantie für ihre Reinheit zu geben schienen. — Aetherische

Oele, bei denen die Fähigkeit, sich unzersetzt zu verflüchtigen, die Trennung von vielen nicht flüchtigen Stoffen leicht machte, und ein bestimmter Siedepunkt die Trennung von andern flüchtigen Stoffen mit einiger Sicherheit gestattete, so wie krystallisirbare Stoffe von einiger Beständigkeit, die durch ihre Fähigkeit, Krystallform anzunehmen, sich von andern, amorphen Substanzen leicht scheiden liessen, sie waren der Gegenstand der Aufmerksamkeit für jene Männer der Wissenschaft, die von einem gründlichen Studium einiger Substanzen mehr Heil für die Wissenschaft erwarteten, als von der Entdeckung vieler Stoffe.

So ist es denn geschehen, dass wir neben einigen, wenigen ausführlichen Analysen von Pflanzentheilen eine grosse Masse unvollkommener Analysen besitzen und mitunter von einem oder dem andern Bestandtheile eines Pflanzentheiles eine genaue, chemische Untersuchung, bei welcher die übrigen Bestandtheile keine Berücksichtigung erfahren haben. Es existirt bis heute keine Untersuchung der verschiedenen Theile einer Pflanze, die vollkommen durchgeführt wäre, so dass sie, die Details der einzelnen Untersuchungen aller Bestandtheile zu einem Ganzen vereinigend, uns das Bild der Zusammensetzung der Pflanze geben könnte.

Die Untersuchung eines einzelnen Bestandtheiles eines Vegetabilis erfordert oft lange Zeit hindurch einen grossen Aufwand von Geduld und Scharfsinn, von den pecuniären Opfern nicht zu reden, die damit verbunden sind. Desshalb sind bis jetzt wenige dieser Materien untersucht, im Vergleich zu der grossen Menge derselben, deren Existenz bereits bekannt ist. Eine genaue, vollkommene Analyse ist aber unendlich schwierig durchzuführen, wenn man die Natur der Bestandtheile nicht kennt. Dem ist es zuzuschreiben, dass wir so wenige Analysen besitzen, welche den Anforderungen der Wissenschaft entsprechen. Eine Analyse, die uns sagt, welche Bestandtheile eine Pflanze in ihren verschiedenen Theilen enthält, in welcher Menge sie darin enthalten sind, suchen wir vergebens in den chemischen Werken.

So wie wir nur einige Pflanzenanalysen finden, die einen Werth besitzen, wenn wir die lange Reihe solcher Analysen mustern, so sehen wir uns auch vergeblich nach einer bestimmten Methode um, nach der sie angestellt worden wären.

Es hat keine Schwierigkeit, sich zu erklären, warum es für die Pflanzenanalyse keine Methode gibt, wie wir sie in der Mineralchemie besitzen. Die Mineralanalyse ist im Allgemeinen eine Elementar-

analyse bestimmter Verbindungen und die Eigenschaften dieser Elemente selbst sind der Mehrzahl nach genau bekannt und ebenso kennt man die Eigenschaften ihrer wichtigsten Verbindungen untereinander. Da, wo es sich um die Analyse von Gemengen handelt, die mechanisch nicht getrennt werden können, da hört auch in der Mineralchemie die Präcision und Sicherheit auf, die man von ihr rühmt, wenn es sich um alleinige Elementaranalyse handelt. Die Untersuchungen der verschiedensten Gesteine, wie Phonolithe, u. s. w. zeigen, wie wenig man bei der Analyse von Gemengen, Mittel zu einer Trennung der einzelnen Bestandtheile kennt. Jeder Pflanzentheil ist ein Gemenge vieler, mechanisch nicht trennbarer Bestandtheile, die Anzahl der zugleich vorkommenden Bestandtheile in einem solchen Gemenge meist unendlich grösser, als bei den zusammengesetztesten Fossilien. Ist es schon bei diesen schwierig sich eine Trennungsmethode auszumitteln, um wie viel schwieriger bei den Pflanzen, deren nähere Bestandtheile so leicht zersetzbar und wandelbar sind, dass sie nicht nur durch die zur Trennung angewendeten Reagentien verändert werden können, sondern gegenseitig aufeinander einwirken und Stoffe erzeugen, die ursprünglich nicht vorhanden waren.

Würden wir bei der Pflanzenanalyse es mit bekannten Verbindungen zu thun haben, wie dieses in der Mineralchemie meistens der Fall ist, so wäre die Untersuchung noch leicht. Allein wir können fast mit Bestimmtheit bei der Analyse eines noch nicht untersuchten Pflanzentheiles darauf rechnen, irgend einem oder auch mehreren ganz unbekannten Stoffen zu begegnen.

Die Aeusserung, welche schon öfter ausgesprochen wurde, es sei eine rationelle Methode der Pflanzenanalyse so lange unmöglich, bis man wenigstens die Mehrzahl der Pflanzenstoffe genau kennen wird, ist daher nicht ohne alle Begründung, denn nur wenn man die Eigenschaften der Bestandtheile und Verbindungen derselben kennt, lässt sich darauf eine Methode gründen, die für alle Zeiten ihre Geltung hat. Hiernach müsste man aber für jetzt und die nächsten Jahrhunderte auf jede Methode einer Pflanzenanalyse verzichten, denn kaum wird es in kürzerer Frist den Bemühungen der Chemiker gelingen die Mehrzahl der Pflanzenbestandtheile hinreichend genau und ausführlich zu studiren. — Die Zahl der Pflanzen ist gross und vermehrt sich noch jährlich durch neue Entdeckungen. Mit der Zahl der Pflanzen wächst aber die Anzahl der eigenthümlichen Pflanzenstoffe. Wollte man daher mit der Feststellung einer Methode der Pflanzenanalyse warten, bis man alle Pflanzenstoffe der Mehrzahl nach

kennt, so würde man nie dazu gelangen, da man eben nur durch Pflanzenanalysen diese Stoffe kennen lernt. Ohne eine solche Methode der Analyse aber Pflanzen untersuchen, heisst sich auf planloses Suchen verlegen. Das ist aber ausgemacht, dass jede Methode der Pflanzenanalyse, welche man gegenwärtig aufstellt, nur eine provisorische Methode sein kann, die einer zweckmässigeren Platz machen muss, sobald man mit ihrer Hülfe die Kenntniss der Pflanzenbestandtheile erweitert hat, d. h. die provisorische Methode ist das Mittel, zu besseren Methoden zu gelangen.

Bei der Mehrzahl der älteren Analysen von Vegetabilien war die Anwendung verschiedener Lösungsmittel nach einander, die Grundlage des Verfahrens. Die am gewöhnlichsten angewandten Lösungsmittel waren Aether, Weingeist und Wasser. In manchen Fällen wurden noch verdünnte Säuren und Alkalien mit dem Rückstande in Berührung gebracht, der durch die genannten drei Flüssigkeiten mehr oder minder vollständig erschöpft war, meist unter Zuhülfenahme der Wärme. Bei der Leichtigkeit, womit viele Substanzen durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien in der Wärme gespalten werden, gaben diese letzteren Behandlungsmethoden oft zu unwahren Ansichten über die Zusammensetzung der untersuchten Pflanzen oder Pflanzentheile Veranlassung.

Die aufeinander folgende Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Aether, Alkohol und Wasser würde viel bessere Resultate geliefert haben, als es in der That meist der Fall war, wenn nicht zwei Umstände einer vollkommenen Trennung in dieser Art hinderlich wären, welche nicht genug beachtet und in Rechnung gebracht wurden. Diese Umstände sind folgende: Das Erschöpfen des zu untersuchenden Materiales mit einer Flüssigkeit, ehe man die zweite darauf einwirken lässt, ist stets nur unvollkommen ausführbar. Wir können nicht das Material so zubereiten, dass jede einzelne Zelle mit ihrem Inhalte der Einwirkung des Lösungsmittels ausgesetzt wäre. Das zu einem unföhlbar feinen Pulver zerriebene, mit einem Lösungsmittel erschöpfte Material, gibt an dasselbe Lösungsmittel wieder Substanzen ab, nachdem es von Neuem zerrieben wurde. Dadurch geschieht es, dass stets noch Stoffe in dem zu untersuchenden Material nach der Behandlung mit einem Lösungsmittel enthalten sind, die darin hätten gelöst werden sollen. Bringt man nun das zweite Lösungsmittel mit dem Material in Berührung, so werden sich die Stoffe nicht nur lösen, welche wir eben dadurch ausziehen wollen, sondern oft auch der Rest von Stoffen, welche das erste Lösungs-

mittel zurückgelassen hat. Ebenso geht es bei der Anwendung des dritten Lösungsmittels. Eine Lösung bestimmter Stoffe durch ein Lösungsmittel wird schon dadurch in vielen Fällen kein Mittel zur Trennung von andern Bestandtheilen sein, die in diesem Lösungsmittel unlöslich sind, weil häufig Substanzen, die für sich unlöslich in einer Flüssigkeit sind, nicht unlöslich sind in einer Lösung anderer Substanzen in derselben Flüssigkeit. Auf diese Art erhält man in einem weingeistigen oder wässerigen Auszuge eines Pflanzentheiles Stoffe, die für sich in Wasser oder Weingeist unlöslich sind, sich aber durch Vermittlung anderer Bestandtheile darin lösen. Abgesehen von diesen Uebelständen, welche durch ein unvollkommenes Erschöpfen mit einer Flüssigkeit vor der Anwendung eines zweiten Lösungsmittels herbeigeführt werden, gesellt sich auch der Umstand hinzu, dass das Erschöpfen mit einer Flüssigkeit zugleich eine Lösung von Stoffen zur Folge hat, welche in der Flüssigkeit sich nicht auflösen sollen, da sie darin für unlöslich gelten. Was man aber unlöslich nennt, ist in der Mehrzahl der Fälle nur sehr schwerlöslich, d. h. solche Substanzen brauchen sehr viel von der Flüssigkeit, wenn sich etwas Weniges von ihnen darin lösen soll. Will man aber durch eine Flüssigkeit ein Material so vollständig als möglich erschöpfen, so ist man genöthigt, dieselbe in grossen Mengen anzuwenden, da ein Ausziehen mit erneuten Mengen derselben Flüssigkeit nöthig ist. In so grossen Mengen einer Flüssigkeit lösen sich nun nicht ganz unbedeutende Mengen von den sehr schwer löslichen Körpern, beim Concentriren der Lösungen werden sie oft durch die andern Bestandtheile gehindert sich auszuscheiden und so verunreinigen sie dann in einer nicht zu vernachlässigenden Menge die Substanzen, welche wir, von den übrigen Bestandtheilen getrennt, ausziehen wollten.

Der in den folgenden Blättern gegebene Gang der Pflanzenanalyse beruht auf der Behandlung des Materiales mit verschiedenen Lösungsmitteln. Jede solche Lösung erfährt dann eine weitere, geeignete Bearbeitung. Dabei muss hier erinnert werden, dass die Darstellung einiger dieser Auszüge und ihre weitere Untersuchung keine Sicherheit gewährt, und nur durch Vergleichen der Resultate, die man bei allen einzelnen Theiluntersuchungen gewonnen hat, unter einander einzig und allein ein richtiger Schluss auf die Zusammensetzung des Materiales gezogen werden kann.

Es wäre, wie jeder Sachverständige zugeben wird, eine ganz unfruchtbare, nutzlose Arbeit gewesen, das Verhalten aller bekannten

Pflanzenbestandtheile gegen Reagentien, soweit es bekannt ist, anzugeben, um so mehr, da aus dem gleichen Verhalten zweier ähnlicher Körper gegen einige Reagentien auf ihre Identität nicht geschlossen werden kann, will man sich und andere nicht täuschen. Nur bei gleicher, durch die Elementaranalyse sicher gestellter Zusammensetzung beweist die Gleichheit der Reactionen etwas. Durch das Bestreben, in einem Gemenge von Stoffen die einzelnen Bestandtheile durch ihr Verhalten gegen Reagentien ohne weiteres zu erkennen und nachzuweisen, sind unzählige, falsche Angaben entstanden. Aepfelsäure, Gummi u. s. w. findet man in einer Menge von Pflanzentheilen als Bestandtheile angegeben. Wer diese Angaben genau prüft, der findet bei einer Wiederholung der Analyse keine Aepfelsäure, der überzeugt sich, dass das angebliche Gummi ein Salz einer organischen Säure mit einer unorganischen Base ist, das keinen auffallenden Geschmack besitzt, zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, sich in Wasser löst und durch Alkohol daraus in weissen Flocken gefällt wird u. s. f. Um einen Stoff, den man bei einer Analyse aufgefunden hat, für identisch mit einem schon bekannten Stoffe zu erklären, muss die Elementaranalyse dieses Körpers oder einer seiner hiezu geeigneten Verbindungen zu Hülfe genommen werden. Nur die Reactionen der rein dargestellten Substanzen verdienen in dieser Beziehung eine Berücksichtigung, nicht die Reactionen von Gemengen. Ohne Elementaranalyse kann in dieser Beziehung nur ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit, aber keine Gewissheit erlangt werden. Ein im hohen Grade wahrscheinlicher Irrthum ist aber gefährlicher, als ein offen am Tage liegender Fehler. Diese Elementaranalysen, die allein der Gleichheit der Reactionen einen Werth verleihen, sind ohnediess der wenigst schwierige und zeitraubende Theil der Arbeit, sie erfordern keinen hohen Grad von Geschicklichkeit, diese ist nur nöthig zur Darsellung der zu analysirenden Substanz.

I. ABSCHNITT.

§ 1.

Mechanische Behandlung des Materiales als Vorbereitung zur Untersuchung.

Wenn man die Zusammensetzung der Vegetabilien kennen lernen will, so ist es das erste Erforderniss, durch eine geeignete, mechanische Bearbeitung des zu untersuchenden Materiales die nachfolgenden, chemischen Operationen zu erleichtern und zu vereinfachen.

Wäre man im Stande eine Pflanze so zu zergliedern, dass man nur gleichwerthige Zellen derselben, gesondert, einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen hätte, so würde dadurch nicht nur die Analyse unendlich vereinfacht werden, sondern es fiel eine Quelle von Irrthümern ganz weg; die Bildung von ursprünglich nicht vorhandenen Stoffen durch Einwirkung von Bestandtheilen ungleichartiger Zellen auf einander. Eine solche anatomische Vorbereitung des Materiales zur folgenden, chemischen Untersuchung ist aber eine Unmöglichkeit. Nachdem nun das Trennen der einzelnen Gewebe einer Pflanze, wenigstens bei so grossen Massen des Materiales, wie wir sie zu einer chemischen Untersuchung benöthigen, in's Bereich der Unmöglichkeit gehört, soll wenigstens das Mögliche in dieser Beziehung geleistet werden, es soll die mechanische Trennung der Theile wenigstens so vollkommen als möglich vorgenommen werden. Wie weit sie in einzelnen Fällen getrieben werden könne, hängt von der Structur des zu untersuchenden Materiales, von seinen anatomischen Verhältnissen ab.

Um das zu untersuchende Material zur Behandlung mit Flüssigkeiten geeignet zu machen, muss man es zerkleinern. Je mehr Berührungspunkte das Material der Flüssigkeit darbietet, desto besser wird es sein. Das Zerkleinern wird nicht leicht zu weit getrieben

werden können bei Materialien, die von der Flüssigkeit, womit man sie zu extrahiren gedenkt, nicht durchdrungen werden. In diesem Falle wird bloss ein Befeuchten der Oberfläche der kleinsten Theile stattfinden. Je kleiner diese Theile, je grösser die Oberfläche, desto vollkommener wird das Erschöpfen mit dem Lösungsmittel gelingen. Bei einem Materiale, welches von den betreffenden Lösungsmitteln leicht durchdrungen wird, ist ein sorgfältiges Zerkleinern überflüssig. Da wo ein Aufquellen der Substanz durch das Fluidum stattfindet, dessen wir uns zur Extraction bedienen, ist eine zu feine Zertheilung sogar zweckwidrig. Es entsteht unter solchen Verhältnissen eine kleisterartige Masse, welche viel Flüssigkeit einsaugt und zurückhält, die Lösung tropft nicht ab und wenn man durch Pressen das Abfliessen befördern will, dringt die breiige Masse durch alle Poren des Presstuches hindurch.

Oft ist ein möglichst feines Pulver von einer Substanz nicht darzustellen, wegen der eigenthümlichen, zähen Beschaffenheit des Materiales. Ist es wünschenswerth eine möglichst weit getriebene Zerkleinerung solcher Substanzen dennoch zu bewerkstelligen, so gelingt sie oft leicht nach Entfernung des grössten Theiles mancher Bestandtheile.

Oft ist es ein gewisser Grad von Feuchtigkeit, ein bestimmter Gehalt an Wasser, der einen Pflanzentheil zähe und elastisch macht, so dass er sich nicht leicht zerkleinern lässt. Ein vorsichtiges Trocknen reicht in solchen Fällen hin, dem Materiale seine Zähigkeit zu benehmen und es pulverisirbar zu machen. So z. B. ist es äusserst schwierig, Kaffeebohnen in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommen, zu einem feinen Pulver zu zerstossen. Es gelingt diess dagegen leicht, wenn man sie mehrere Tage einer Temperatur von 60 bis 66° C. ausgesetzt und dadurch von einem Theile hygroskopischen Wassers befreit hat.

Oft ist es ein Gehalt an fettem Oele, der das zu untersuchende Material zähe macht. Es gelingt dann, nach dem Auspressen des Oeles aus dem grob gepulverten Material den Pressrückstand feiner zu vertheilen.

Wenn Fette in geringerer Menge oder Harze die Ursache der Zähigkeit und Elasticität sind, gelangt man oft zum Ziele, wenn man das gröblich zerkleinerte Material durch ein geeignetes Lösungsmittel zuerst von einem ansehnlichen Theile dieser Bestandtheile befreit, das ausgezogene Material trocknet und dann weiter zerkleinert.

Stets erleichtert man die Operation des Zerkleinerns, wenn dieses durch Zerstoßen oder Zerreiben bewerkstelligt werden muss, sehr dadurch, dass man durch öfteres Durchsieben die feineren von den gröberen Partikeln trennt und die gröberen Theile von Neuem zu zu zerkleinern sucht.

Ob ein Material durch Stossen, Reiben, Schneiden, Raspeln oder Quetschen zwischen Walzen in den Zustand einer feinen Vertheilung zu bringen sei, hängt von seiner Beschaffenheit ab, und es können hierüber keine Vorschriften in Vorhinein gegeben werden.

Die Apparate, deren man sich zu diesen Operationen bedient, sind in verschiedenen Werken theils so genau beschrieben, theils auch durch Abbildungen versinnlicht, dass es überflüssig erscheint, hier näher auf diesen Gegenstand einzugehen.

Ehe man das zerkleinerte Material mit den betreffenden Lösungsmitteln behandelt, hat man jedenfalls darauf zu sehen, ob nicht durch Pressen desselben eine, wenn auch nicht vollständige Abscheidung gewisser Bestandtheile möglich ist. Bei der Untersuchung von Pflanzentheilen, die flüssiges oder bei nicht sehr hoher Temperatur schmelzbares Fett enthalten, lässt sich durch Pressen zwischen kalten oder bis 100° C. erwärmten Pressplatten ein grosser Theil des Fettes entfernen. Man hat dabei nicht nur den Vortheil, dass man eine nicht unbedeutende Menge des Fettes, getrennt von den andern Bestandtheilen, zur Untersuchung erhält, sondern erreicht dadurch manche andere Vortheile bei der weiteren Behandlung. Bei dem Auskochen mit Wasser, sowie beim Ausziehen mit Weingeist verursachen grössere Mengen von Fett mancherlei Unbequemlichkeiten. Das wässerige Decoct, sowie der wässerige Rückstand, welcher nach dem Verjagen des Alkohols aus dem mit Weingeist bereiteten Auszug zurückbleibt, ist bei fettreichen Materialien oft trübe und durch Filtriren nicht klar zu erhalten. Das Filtriren geht bei solchen, durch Fett getrübbten Flüssigkeiten äusserst langsam. Dieser Umstand tritt besonders dann ein, wenn Saponin oder diesem ähnliche Körper in den Lösungen vorhanden sind, welche das Fett so fein vertheilt und suspendirt in der Flüssigkeit erhalten, dass es mit der Flüssigkeit durch nasse Filter zugleich hindurchgeht. Selbst wenn sich die Flüssigkeiten klar erhalten lassen durch Filtration, wird diese dadurch sehr verlangsamt und dadurch Gelegenheit zu Veränderungen der gelösten Substanzen gegeben. Wird eine trübe, fetthaltige Flüssigkeit mit einer Salzlösung versetzt, um einen Niederschlag hervorzubringen, so reisst der Niederschlag das Fett mechanisch mit nieder, wird dadurch

klebrig, schwer zertheilbar in Wasser, so dass eine Lösung desselben in Säuren, ein Zersetzen durch einen Gasstrom und dergleichen Zersetzungen sehr schwierig vollständig vor sich gehen. Es bleibt dann oft zur Entfernung des Fettes kein anderes Mittel, als einen Theil der Bestandtheile, die in den fetthaltigen Flüssigkeiten gelöst sind, durch ein Fällungsmittel niederschlagen und dann die Flüssigkeiten zu filtriren. Es ist klar, dass man bei dieser Methode, das Fett wegzuschaffen, einen Theil der andern Bestandtheile opfert. Es ist zweckmässig, solche Verluste zu vermeiden, wenn sie eben vermieden werden können.

§ 2.

Ueber den Zustand des zu untersuchenden Materiales und dessen zur Untersuchung erforderliche Menge.

Will man die Untersuchung eines oder mehrerer oder aller Theile einer Pflanze durch eine Analyse kennen lernen, so hat man dafür zu sorgen, das Material in möglichst frischem Zustande zur Untersuchung zu bekommen. Ich habe Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass frische Pflanzentheile, selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen und Aufbewahren, nach einigen Monaten keine Spur von manchen Substanzen mehr enthielten, die im frischen Zustande leicht nachweisbar waren. Es ist oft unmöglich, das zu untersuchende Material im frischen Zustande zur Untersuchung verwenden zu können. Wenn man Pflanzen oder ihre Theile zu untersuchen hat, welche aus entfernten Ländern zu uns gebracht werden, so müssen wir uns damit begnügen, diese Dinge in einem möglichst wohl erhaltenen Zustande zu erhalten. Es lässt sich aber nicht mit voller Sicherheit aus der Zusammensetzung solchen nicht frischen Materiales in allen Punkten auf die Zusammensetzung im frischen Zustande ein Schluss ziehen. Solche Untersuchungen sind zwar geeignet, in pharmacologischer, diätetischer oder industrieller Beziehung vollkommen brauchbare Resultate zu liefern, da die Materialien eben in dem Zustande verwendet werden, in dem wir sie untersuchen, aber ein Bild der wahren Zusammensetzung der lebenden Pflanze zu geben, sind sie nicht ganz geeignet. Oft gehen beim Aufbewahren ohne sichtliche, äussere Veränderungen chemische Veränderungen vor und wir halten die in Folge dieser Veränderungen entstandene Zusammensetzung für die ursprüngliche. Ist man daher in der Lage, das Material zu einer Pflanzenanalyse frei wählen zu können, nöthigen nicht anderweitige Umstände zur Untersuchung bestimmter Vegetabilien, die wir uns im

frischen Zustande nicht verschaffen können, so ist es stets am zweckmässigsten, solche Pflanzen (oder Theile davon) zu wählen, die wir im frischen Zustande beschaffen können, die also nicht weit entfernt von dem Orte wachsen, an dem wir in der Lage sind, die Untersuchung vorzunehmen. Nur in diesem Falle sind wir sicher, durch eine richtige Analyse ein richtiges Resultat zu erhalten, d. h. die wahre Zusammensetzung der lebenden Pflanze kennen zu lernen. Nur auf diese Weise erhalten wir Resultate, die in der Pflanzenphysiologie oder der Botanik überhaupt mit vollem Rechte eine Verwerthung finden.

Es scheint dem Gesagten nach das Feld der Thätigkeit ein beschränktes zu sein, allein dem ist nicht so. Wir kennen die Zusammensetzung der Gewächse, die in unserer nächsten Umgebung wachsen weniger, als die vieler Andern. Die Bäume, in deren Schatten wir wandeln, sowie die Kräuter, auf die wir bei einem Gange über eine Wiese treten, sind chemisch unbekannte Dinge. Wir kennen das Salicin der Weiden und Pappeln und das Populin, wir kennen das Amygdalin der Mandeln und das flüchtige Oel der Chamillen und des Salbey, aber eine Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Gewächse haben wir nicht. Wer die Zusammensetzung des Baldrianöles kennt, weiss nichts über die Zusammensetzung dieser Pflanze. Man weiss über die Chinabäume und andere ausländische Gewächse unendlich mehr, als von den Linden und Nussbäumen vor unseren Thüren. Wenn alle Chemiker sich mit Pflanzenanalysen beschäftigen würden, es würde nach Verlauf mehrerer Menschenalter noch des Materiales genug vor unseren Augen wachsen, um Hunderte von Händen zu beschäftigen mit der chemischen Untersuchung desselben.

Die Untersuchungen, welche das meiste Licht verbreiten, sind die, welche uns die Zusammensetzung der einzelnen Theile einer Pflanze zu verschiedenen Zeiten des Wachsthumes der Pflanze, in verschiedenen Epochen ihrer Entwicklung kennen lernen. Das Material zu solchen Untersuchungen kann aus fernen Gegenden kaum herbeigeschafft werden, man ist da gezwungen, sich an das Naheliegende zu halten und nicht in der Ferne zu suchen, was leichter und besser ganz nahe vor uns liegt.

Was die zur Untersuchung nöthigen Mengen des Materiales anbelangt, so lässt sich kein bestimmtes Maass oder Gewicht als Minimum feststellen. Es ist aber ein für allemal besser zu viel als zu wenig Material anzuschaffen. Von Materialien, die nicht in jeder erforderlichen oder beliebigen Menge herbeizuschaffen sind, beginne

man daher lieber keine Analyse. Man ist sonst durch Mangel an Material gezwungen die Arbeit abubrechen, ohne sie vollendet zu haben und hat Zeit und Geld unnütz verschwendet, oder man gelangt zu unrichtigen Resultaten, wenn man sich gezwungen sieht, eine Anzahl von Controlversuchen zu unterlassen, weil das Material dazu fehlt. Es ist desshalb auf die Resultate von Analysen, wie sie häufig genug vorkommen, die mit einigen Lothen Materials ausgeführt wurden, selten ein Werth zu legen. Im besten Falle werden bei solchen Analysen einige Bestandtheile übersehen sein, die in geringer Menge im Materiale enthalten waren. Aber meist werden auch unrichtige Angaben in solchen Analysen nicht fehlen, da nicht hinreichend viele Trennungsmethoden versucht werden konnten. Gemenge von Substanzen werden da für neue Körper gehalten werden, die so lange als Ballast fortgeschleppt werden müssen in der Wissenschaft, bis eine spätere Analyse ihre Nichtexistenz bewiesen hat. Die Substanzen, welche so weit von einander verschieden sind, werden mit einander verwechselt, weil nicht genug Material verwendet wurde, um eine hinreichende Menge eines Bestandtheiles darzustellen, die über seine Zusammensetzung in's Reine zu kommen gestattet hätte. So findet ein Chemiker Weinsäure, wo ein anderer Oxalsäure gefunden zu haben angibt, ein Dritter sucht vergebens nach Weinsäure, er findet statt ihr Citronsäure.

Wenn man die Menge eines Materiales in vorhinein bestimmen könnte, so wäre dieses oft von Nutzen, allein eine solche Vorausbestimmung lässt sich nicht machen. Man kann zwar sich leicht überzeugen, wieviel von Wasser oder von trockener Substanz ein Material enthält, und wenn es sehr wasserreich ist, daraus entnehmen, dass man davon verhältnissmässig mehr brauchen wird, als von einem wasserärmeren unter übrigens gleichen Umständen. Es ist aber aus dem Reichthum an fester Substanz auch kein Schluss auf die Menge möglich, die man zur Untersuchung brauchen wird. Manche Pflanzentheile enthalten grossen Mengen von Cellulose, Stärke und andern allgemeinen Bestandtheilen, die sich leicht nachweisen lassen, von den übrigen Bestandtheilen aber sehr wenig. Oft sind alle Bestandtheile in ziemlich grosser Menge vorhanden, so dass man mit wenig Material die Untersuchung beenden könnte, nur ein Bestandtheil kömmt in sehr geringer Menge darin vor. Man wird in einem solchen Falle sehr grosse Massen Materials in Arbeit nehmen müssen, nur um des einen Bestandtheiles willen, der in so geringer Quantität vorhanden ist, dass man aus kleineren Mengen des Materiales nicht genug davon erhält, um über seine Natur sich Aufschluss durch die

geeigneten Versuche zu verschaffen. Zieht man von dem Gewichte eines zu untersuchenden Materiales die Gewichtsmenge des Wassers ab, welche es enthält, ferner die der unorganischen Bestandtheile, subtrahirt man ferner die Menge der Cellulose oder kürzer das Gewicht dessen, was bleibt, nachdem das Material mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ausgekocht wurde, so erhält man einen unbedeutenden Rest, der das Gewicht aller Stoffe zusammen ausdrückt, die ausser Cellulose, Wasser und Mineralbestandtheilen vorhanden sind. Man wird in der Mehrzahl der Fälle kaum mehr als 20 Gramme auf 3 bis 5 Pfunde des Rohmateriales von allen diesen Stoffen finden, die wir einer näheren Untersuchung unterwerfen müssen, wenn wir über ihre Natur eine richtige Vorstellung erhalten wollen. Man sieht aus dieser allgemeinen Schätzung, dass 5 Pfunde eine Quantität von Rohmaterial ist, die kaum jemals zur Durchführung einer Analyse ausreichen dürfte. Am wenigsten Material braucht man in dem Falle, dass die in geringster Menge auftretenden Bestandtheile desselben schon bekannte, leicht erkennbare Substanzen sind, die noch nicht bekannten Bestandtheile dagegen in grösserer Quantität sich darin vorfinden.

§ 3.

Behandlung des Materiales mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Das mechanisch gehörig vorbereitete Material der Untersuchung wird in mehrere Theile getheilt und jeder derselben mit einem Lösungsmittel behandelt, um so eine Anzahl von Auszügen zu erhalten, die einer weiteren Prüfung unterzogen werden.

Die seit langer Zeit am häufigsten zu diesem Zwecke verwendeten Flüssigkeiten sind Aether, Alkohol und Wasser, das Letzte öfters mit Säuren oder Alkalien versetzt. Der Aether wird meistens in ganz reinem Zustande angewendet, der Alkohol häufiger, mit mehr oder weniger Wasser gemischt, als stärkerer oder schwächerer Weingeist in Gebrauch gezogen. Da die Erfahrung gezeigt hat, dass Wasser, nachdem es aus einem Materiale die Stoffe aufgenommen hat, die eben in Wasser löslich sind, auch solche Stoffe vermöge der schon angegebenen Materien zu lösen vermag, die an und für sich in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich sind, während dieser Uebelstand weniger bei dem Weingeist und noch weniger bei dem Aether hervortritt: ist es zur allgemeinen Regel geworden, das Material zuerst mit Aether, dann mit Weingeist und zuletzt mit Wasser zu behandeln, wenn es überhaupt mit diesen drei Lösungsmitteln behandelt

werden soll. Ich habe es am zweckmässigsten gefunden, einen Theil des Materiales mit heissem Wasser auszuziehen, einen andern Theil mit kaltem Wasser, eine dritte Portion mit angesäuertem Wasser, einen vierten Theil des Materiales mit ammoniakalischem Wasser, eine fünfte Portion mit Weingeist auszuziehen und eine sechste Menge mit Aether zu behandeln. In einzelnen Fällen ist eine Behandlung mit Ammoniak oder Kali enthaltendem Weingeist zweckmässig. Die Darstellung dieser Lösungen, sowie die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln sollen hier genauer erörtert werden.

I. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit kochendem Wasser.

Die Behandlung mit kochendem Wasser, wie sie hier vorgeschrieben ist, soll uns ein Decoct und ein Destillat liefern, wovon das erste die nicht flüchtigen Bestandtheile oder die nicht flüchtigen Verbindungen an und für sich flüchtiger Stoffe in so weit sie in Wasser löslich sind, das zweite die flüchtigen, oder besser gesagt, die mit Wasser überdestillirbaren Bestandtheile des Materiales enthalten wird.

Zur Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Wasser bedient man sich einer gewöhnlichen Destillirblase. Die Blase, welche geräumig genug sein muss, wird mit der zum Auskochen des Materiales bestimmten Menge von Wasser gefüllt und dieses zum Sieden erhitzt. Wenn das Wasser zum Sieden gebracht ist, wird das gehörig zerkleinerte Material in das Wasser hineingeworfen, der Helm aufgesetzt und für eine gehörige Abkühlung Sorge getragen. Um das zerkleinerte Material bequem in das siedende Wasser eintragen zu können und das bei solchen Destillationen mögliche Anbrennen ganz zu vermeiden, bediene ich mich einer Vorrichtung, die ich mit einigen Worten hier beschreiben will. Sie besteht aus einem oben offenen, unten geschlossenem Cylinder von verzinnem Eisenblech. Die Wandung des Cylinders, sowie sein Boden sind mit ausgeschlagenen Löchern versehen, so dass der Cylinder ein grobes Sieb darstellt. Am Boden sind nach aussen drei kurze Füsse angebracht. Ein Deckel von verzinnem Eisenblech, ebenfalls durchlöchert, schliesst den Cylinder, in den er so eingepasst ist, dass er einen etwa zwei Linien kleineren Durchmesser besitzt, als der Cylinder. Man bringt das Material in diesen Cylinder, ohne es etwa festzudrücken, und legt den Deckel darauf. Durch einen Bindfaden wird der Deckel an der Stelle, wo er liegt, befestigt. Die Grösse des Cylinders richtet sich nach der Räumlichkeit der Blase. Bei der Füllung des Cylinders

hat man darauf zu sehen, dass das Material in solcher Menge darin befindlich sei, dass es von dem Wasser in der Blase wenigstens drei Zoll hoch überdeckt werde, wenn der Cylinder in die Blase eingesetzt wird, was geschieht, wenn das Wasser in der Blase siedet.

Wenn man so das Material in das bereits siedende Wasser einträgt, wird verhindert, dass darin enthaltene Fermente auf andere Bestandtheile zersetzend einwirken, wodurch verschiedene Spaltungsproducte gebildet werden könnten, deren Bildung eben vermieden werden muss. Wir wissen, dass bei einer solchen Behandlung, wie sie eben vorgezeichnet wurde, die bittern Mandeln kein Bittermandelöl, die Senfsamen kein Senföl liefern. Es ist für die Untersuchung des Destillates von Wichtigkeit, die Bildung von flüchtigen Producten aus nicht flüchtigen Bestandtheilen des Materiales zu verhindern. Aber auch abgesehen von den flüchtigen Zersetzungsproducten, welche gebildet werden könnten, gehen ohne die erwähnte Vorschriftsmassregel Spaltungen vor sich, die bei der Untersuchung des wässerigen Decoctes zu irrigen Vorstellungen über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Materiales Veranlassung geben könnten, denn es gibt in manchen Pflanzentheilen Fermente neben Stoffen, die in zwei oder mehrere nicht flüchtige Producte gespalten werden, wenn sie mit Wasser und den Fermenten längere Zeit in Berührung sind, wie es der Fall ist, wenn das Material in kaltes Wasser gebracht und mit diesem zum Kochen erhitzt wird, was um so längere Zeit dauern wird, je grösser die Menge des Materiales und daher auch des Wassers ist, die zum Kochen gebracht werden soll. Ein Beispiel dieser Art ist die Wurzel von *Rubia tinctorum*, die ein eigenthümliches Ferment enthält, durch welches die Ruberythrinsäure bei Gegenwart von Wasser in Alizarin und Zucker zerlegt wird, wenn man die zerschnittene Wurzel in das kalte Wasser bringt und dieses dann zum Sieden erhitzt. Wird hingegen die Wurzel in zerkleinertem Zustande in siedendes Wasser eingetragen, so bleibt die Ruberythrinsäure unverändert und löst sich in dem Wasser auf, während das Ferment in den unwirksamen Zustand versetzt wird.

Bei Materialien, welche leicht oxydirbare Bestandtheile enthalten, wird man sich leicht überzeugen, dass bei dem Eintragen in siedendes Wasser eine Oxydation dieser Substanzen in viel geringerem Grade stattfindet, als bei dem Eintragen in kaltes Wasser und nachfolgendes Erwärmen. Die Decocte, welche man nach dem anempfohlenen Verfahren erhält, sind desshalb meist viel lichter gefärbt, als die bei langsamem Erwärmen erhaltenen.

Wenn die auszukochenden Substanzen lange genug mit dem siedenden Wasser in Berührung waren und in der überdestillirenden Flüssigkeit sich nichts mehr von flüchtigen Producten nachweisen lässt, falls solche zu Anfang der Destillation darin enthalten waren, zieht man, nachdem der Helm abgenommen ist, den Cylinder mit dem darin befindlichen Materiale heraus, stellt ihn auf eine geräumige Schale oder Schüssel zum Abtropfen hin und presst das Material in einer Presse zwischen verticalen Platten aus. Das Decoct wird noch heiss durch Papier filtrirt. Um zu verhindern, dass es während des Filtrirens erkaltet, benützt man eine grössere Anzahl von Trichtern, als es sonst nöthig wäre. Scheidet sich schon beim Filtriren in Folge einer geringen Abkühlung etwas früher Gelöstgewesenes aus, so muss das Filtriren auf einem Wasserbadtrichter vorgenommen werden. Aus einem wässerigen Decocte der Blütenknospen von *Capparis spinosa* scheidet sich beim Abkühlen sogleich das Quercitrin oder die sogenannte Rutinsäure in voluminösen Flocken ab.

Das Destillat, was man erhalten hat, ist entweder reines Wasser, im Falle, dass das zu untersuchende Material keine mit den Wasserdämpfen überdestillirbaren Substanzen oder diese nicht in freiem Zustande, sondern in Form von nicht flüchtigen Verbindungen enthalten hat, oder es sind flüchtige Körper darin gelöst, mitunter auch suspendirt. Das Destillat ist entweder klar, wenn die flüchtigen mit überdestillirten Substanzen leicht in Wasser löslich oder in sehr geringer Menge vorhanden sind, oder es ist trübe von suspendirten, ungelösten Substanzen, die entweder in Form von Oeltröpfchen oder in Gestalt von Krystallen, seltener in Form von Flocken in der Flüssigkeit vertheilt sind. Oefter, wenn das Material viel von flüchtigen Substanzen enthält und diese nicht sehr leicht in Wasser löslich sind, schwimmt eine Oelschicht auf der Oberfläche des Destillates oder sammelt sich am Boden der wässerigen Flüssigkeit. Die flüchtigen Körper, die in dem Destillate gelöst oder suspendirt sein können, gehören oft den verschiedensten Körperklassen an. Flüchtige Basen, flüchtige Säuren, Kohlenwasserstoffe, indifferente Sauerstoffhaltige aetherische Oele, Aldehyde, zusammengesetzte Aether können in einem solchen Destillate enthalten sein. Es gehört zu den selteneren Fällen, dass man nur einen einzigen flüchtigen Körper in dem Destillate bei genauerer Untersuchung antrifft. Enthält ein zu untersuchendes Material nur sehr wenig von flüchtigen Substanzen, so muss man zum Cohobiren seine Zuflucht nehmen. Wenn man eine Portion des Materiales in der vorgeschriebenen Weise behandelt und eine hinreichende Menge des Destillates erhalten hat, um durch eine vorläufige Unter-

suchung zu ermitteln, welchen Körperklassen die darin befindlichen flüchtigen Substanzen angehören, so wird man alsdann leicht bestimmen können, ob das Cohobiren nöthig ist oder nicht. Gesetzt, es wären nur flüchtige Säuren, oder nur flüchtige Basen in dem Destillate enthalten, so würde, selbst wenn ihre Menge sehr gering wäre, ein Cohobiren überflüssig sein.

Von der Behandlung des wässerigen Decoctes und des wässerigen Destillates, um die Bestandtheile beider Flüssigkeiten kennen zu lernen, wird im nächsten Abschnitte gehandelt werden.

II. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit kaltem Wasser.

Ein Theil des möglichst fein vertheilten Materiales wird mit kaltem Wasser übergossen. Man wendet so viel Wasser an, dass das Material davon ganz durchtränkt wird und das Wasser noch ein paar Linien hoch dasselbe bedeckt. Nach einer kurzen Zeit wird die durchtränkte Masse auf ein feines, starkes Linnen gebracht und unter allmählig verstärktem Drucke die Flüssigkeit abgepresst. Die dadurch gewonnene Flüssigkeit wird auf möglichst vielen, kleinen Trichtern durch nasses Papier filtrirt. In den meisten Fällen geht die Flüssigkeit langsam durch die Filter. Bei dieser Behandlungsweise ist es nicht zu vermeiden, dass Fermente auf andere Bestandtheile wirken und so verschiedene Spaltungsproducte erzeugen. Da fast alle diese Zersetzungen um so schwieriger vor sich gehen, je niedriger die Temperatur, so lässt sich diesem Uebelstande dadurch wesentlich abhelfen, wenn man eiskaltes Wasser zum Ausziehen anwendet und durch Umgeben der Trichter mit solchem Wasser ein Erwärmen der filtrirenden Flüssigkeit verhindert. Das Filtrat sammelt man in Gefässen, die mit kaltem Wasser umgeben sind.

Die weitere Untersuchung dieser filtrirten Flüssigkeit wird im nächsten Abschnitte weiter besprochen werden. Sie dient hauptsächlich dazu, diejenigen Substanzen darin aufzusuchen, die bei der Behandlung des Materiales mit kochendem Wasser ungelöst blieben, indem sie eben durch die erhöhte Temperatur in Wasser unlöslich, d. h. coagulirt wurden, wie diess bei den Eiweiss-ähnlichen Körpern, dem Emulsin u. s. w. der Fall ist.

III. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit angesäuertem Wasser.

Man übergiesst eine Portion des Materiales mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat und erwärmt auf dem Wasser-

bade oder durch einströmenden Dampf. Die kochend heisse Flüssigkeit lässt man sammt dem darin befindlichen Material wieder erkalten, trennt dann die Flüssigkeit von dem Ungelösten und presst den Rückstand gelinde aus. Die Flüssigkeit dient lediglich dazu, einige wenige organische Säuren, die in dem Material in Form von in Wasser und Weingeist unlöslichen Salzen enthalten waren, durch die Schwefelsäure aber in Freiheit gesetzt und dadurch in Wasser löslich gemacht wurden, so wie organische Basen aufzusuchen, die in Form von schwefelsauren Salzen in diesem Auszuge enthalten sein werden.

IV. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit ammoniakalischem Wasser.

Zur Bereitung des Auszuges mit Wasser, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt wurde, verwendet man eine kleine Menge des Rückstandes, der bei dem Auskochen des Materiales mit Wasser und Pressen erhalten wurde. Man übergiesst diesen Rückstand mit dem Ammoniak-haltendem Wasser und lässt die Masse einige Zeit ruhig stehen, bis die Flüssigkeit das Material gehörig durchtränkt hat. Nach dem Filtriren durch Linnen und Auspressen filtrirt man durch Papier. Diese Flüssigkeit ist bestimmt, einige Stoffe darin aufzusuchen, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Nur wenn auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in dieser Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht, wird sie zu weiterer Untersuchung dieses Niederschlages in grösserer Menge dargestellt. Entsteht kein Niederschlag, so wird sie weiter nicht zur Untersuchung verwendet.

V. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Weingeist.

Ob man stark wasserhaltigen Weingeist oder einen weniger wasserhaltigen Spiritus zum Ausziehen des Materiales verwenden, ob man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei der Siedhitze des Weingeistes die Extraction vornehmen solle, richtet sich nach der Beschaffenheit des zu extrahirenden Materiales. Erst muss man sich überzeugen, ob darin eine wesentliche Menge von Fett enthalten ist oder nicht. Es ist leicht, sich darüber Gewissheit zu verschaffen. Das Ausziehen von einer kleinen Menge des Materiales mit Aether und Verjagen des Aethers reicht dazu hin. Es lässt sich leicht entscheiden, ob der Rückstand, der nach dem Verjagen des Aethers bleibt, viel Fett enthält oder nicht. Enthält das Material nur sehr

geringe Mengen von Fett, so wendet man den Alkohol zum Ausziehen siedend heiss an; man kann sich in diesem Falle eines Weingeistes von 40° bedienen. Ist viel Fett in dem Material enthalten, was auch dann der Fall ist, wenn durch Auspressen zwischen kalten oder erwärmten Platten die Hauptmasse des Fettes entfernt wurde, so muss zum Ausziehen schwacher, d. h. Weingeist von 34° bis 35° verwendet werden und die Extraction ist bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen.

Soll man das Material mit heissem Weingeist behandeln und sind grössere Quantitäten in Arbeit zu nehmen, so bedient man sich hiezu am besten einer Destillirblase, die mit einem Einsatz versehen ist, in welchen man das Material und den Weingeist bringt. Man erhitzt auf diese Weise im Wasserbade. Setzt man den Helm auf und sorgt für gute Abkühlung, so verliert man wenig Weingeist, indem die abziehenden Weingeistdämpfe condensirt werden. Sind flüchtige Substanzen in dem Material enthalten, so gehen diese mit dem Weingeist zugleich über. So leicht es ist, flüchtige Säuren oder Basen aus dem Weingeist zu entfernen, so unmöglich ist es, ätherische Oele aus demselben zu entfernen. Immerhin ist aber solcher Weingeist noch immer zum Ausziehen einer neuen Menge desselben Materiales verwendbar, im schlimmsten Falle kann er zum Brennen oder der Bereitung von Beleuchtungsmaterialien verwendet werden. Hat die Einwirkung des Weingeistes auf das auszuziehende Material lange genug gedauert, so hebt man, nachdem der Helm abgenommen wurde, den Einsatz sammt seinem Inhalte heraus und colirt die Flüssigkeit durch Leinwand, zuletzt wird das Material unter langsam vermehrtem Drucke ausgepresst. Das weingeistige Decoct wird heiss durch Papier filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt, wobei sich oft Substanzen ausscheiden, die in kaltem Weingeist schwerer löslich sind als in heissem.

Das Ausziehen des Materiales mit kaltem Weingeist nimmt man zweckmässig in Gläsern mit sehr weiter Mündung vor, die mit einem eingeschliffenen Glaspfropf versehen sind. Man wählt sie von solchen Dimensionen, dass sie durch das zu infundirende Materiale beinahe ganz angefüllt werden, wenn dieses locker eingefüllt wird. Es ist besser, mehre kleine Gläser statt einem grösseren zu verwenden. In eines derselben bringt man die zur Füllung nöthige Menge des Materiales, übergiesst es mit Weingeist und verschliesst das vollgefüllte Gefäss mit dem Glaspfropf. Nach 24 oder 36stündigem Stehen an einem mässig warmen Orte, giesst man den Weingeist ab, so gut es eben angeht, bewahrt diesen filtrirten Auszug in einem

verschliessbaren, damit ganz anzufüllendem Gefässe und übergiesst das Material mit einer erneuten Menge von Weingeist und lässt ihn abermals auf das Material der Untersuchung durch 24 Stunden einwirken. Den so erhaltenen Auszug verwendet man zum Ausziehen einer zweiten Menge des Materiales statt reinem Weingeist. Das ausgezogene Material nimmt man aus dem Extractionsgefässe und presst es aus, die abgepresste Flüssigkeit wird wie die durch Abgiessen erhaltene verwendet. Auf diese Weise stellt man sich gehörig concentrirte Auszüge dar. Da in die gläsernen *Robiquet'schen* Extractionsapparate wenig Material auf einmal gebracht werden kann und wegen der Gefahr des Springens mit heissem Weingeist nicht darin operirt werden kann, so bediene ich mich zum Ausziehen von grösseren Quantitäten der zu untersuchenden Substanz mit kaltem Weingeist, oder zum Ausziehen mit heissem Weingeist bei kleineren Mengen des Materiales, bei denen es sich nicht der Mühe lohnen würde, eine Destillirblase in Gebrauch zu ziehen, eines Extractionsapparates von verzinnem Eisenblech. Der Apparat ist so eingerichtet, dass er die Behandlung mit heissem wie mit kaltem Weingeist mit gleicher Leichtigkeit ausführen lässt. Dieser Apparat besteht aus zwei concentrisch in einander gefügten Cylindern, die eine Höhe von etwa 18 Zollen haben. Der Durchmesser des inneren Cylinders beträgt 4 bis 5 Zolle, der Durchmesser des äusseren Cylinders das Doppelte. Beide Cylinder sind nach unten durch einen horizontalen Ring von verzinnem Eisenblech mit einander verbunden. Der innere Cylinder ragt nach unten um einen Zoll Länge hervor. Dieser Vorsprung passt in einen Ring, der auf einem Trichter aufgesetzt ist. Wird auf einem Filtrirgestelle der Trichter mit dem Schnabel befestigt, so braucht man nur den Extractionsapparat auf den Trichter zu stecken, um ihn vertical befestigt zu haben. Der innere Cylinder ist am Boden durch eine feine Siebplatte geschlossen. Der Raum zwischen beiden Cylindern kann mit Wasser von beliebiger Temperatur gefüllt werden. Leitet man aus einem Kolben, der durch einen durchbohrten Kork verschlossen ist, durch welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre gesteckt ist, Wasserdampf in das zwischen beiden Cylindern befindliche Wasser, so kann es durch Regulirung des Feuers unter dem Kolben, also durch Regulirung des zuströmenden Dampfes bei einer beliebigen Temperatur während der Zeit der Extraction erhalten werden. Um die Verdunstung des Weingeistes zu verhindern, den man auf das Material giesst, welches in den inneren Cylinder gefüllt wird, nachdem man auf dessen durchlöcherten Boden eine lockere Schichte von Baumwolle gebracht hat,

wird der Cylinder oben mit einem Deckel von Blech verschlossen, der nicht hermetisch schliesst. Ebenso schliesst man den Raum zwischen beiden Cylindern, wenn man ihn mit heissem Wasser gefüllt hat, durch einen ringförmigen Deckel ab, der an einer Stelle durchbohrt ist, um durch diese Oeffnung das Dampfrohr in das Wasser stecken zu können. Es versteht sich von selbst, dass dieses Rohr bis nahe an den Boden des Gefässes reichen muss. Um das Wasser bequem entleeren zu können, welches zwischen beiden Cylindern befindlich ist, bringt man am Boden des äusseren Cylinders, an der äusseren Kante einen kleinen Hahn an. Wird in diesem Apparate die Extraction vorgenommen, so giesst man den durch das Material hindurchgegangenen, weingeistigen Auszug einige Male zurück auf die ausziehende Masse, um so die Zeit der Berührung zu verlängern. Erst wenn der Auszug hinreichend concentrirt erscheint, stellt man ihn bei Seite und wendet zur weiteren Extraction erneute Mengen von reinem Weingeist an. Die letzten, schwachen Tincturen benützt man zur Extraction einer neuen Menge Materiales statt reinem Weingeist, um möglichst concentrirte Auszüge zu erhalten.

Von der weiteren Behandlung des weingeistigen Auszuges, gleichviel ob er bei gewöhnlicher Temperatur oder heiss bereitet wurde, wird im nächsten Abschnitte die Rede sein.

VI. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Aether.

Die Behandlung des Materials mit Aether nimmt man bei gewöhnlicher Temperatur in einem *Robiquet'schen* Extractionsapparate von Glas, oder bei grösseren Mengen in einem solchen Apparate vor, den man sich in grösseren Dimensionen von Blech anfertigen lässt. In manchen Fällen ist man gezwungen, das mit Weingeist ausziehende Material vorerst mit Aether zu behandeln. Dieser Fall tritt eben ein, wenn freie fette Säuren in dem zu untersuchenden Materiale enthalten sind. Diese würden selbst beim Erschöpfen des Materiales mit kaltem, wasserhältigerem Weingeiste sich neben andern Substanzen lösen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, muss durch Aether der Gehalt an diesen fetten Säuren weggeschafft werden. Bei frischem Material wird selten ein Gehalt an freien, fetten Säuren nachweisbar sein, dagegen um so häufiger, wenn man es mit Substanzen zu thun hat, die sich längere Zeit überlassen waren. Die fetten Säuren sind in diesem Falle durch Zersetzung der Fette entstanden, die in dem frischen Materiale enthalten waren.

VII. Behandlung des zu untersuchenden Materials mit Weingeist, dem Kalihydrat oder Ammoniak in kleiner Menge zugesetzt wurde.

Zu dieser Behandlung nimmt man eine kleine Menge des Materiales, übergiesst einen Theil mit dem kalihaltigen, einen andern mit dem ammoniakhaltigen Weingeist, der hinreichend viel Alkali enthält, wenn zu einer Unze desselben 6 bis 8 Tropfen einer concentrirten wässerigen Kalilösung oder Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt wurden. Die Operation muss in gut verschliessbaren Gläsern vorgenommen werden, die ganz von dem locker eingebrachten Materiale vollgefüllt sein müssen. Man giesst die alkalische Flüssigkeit darauf, bis das Gefäss ganz damit bis an den Pfropf gefüllt ist und verschliesst. Bei Zutritt von Luft würde leicht eine Oxydation der gelösten Substanzen eintreten. Nach mehrstündiger Ruhe bringt man den Inhalt auf ein Leinwandfilter und presst gelinde aus. Die Flüssigkeit versetzt man sogleich mit so viel Salzsäure, dass sie deutlich sauer reagirt und beobachtet, ob dabei ein Niederschlag erfolgt oder nicht. Wenn kein Niederschlag entsteht, bereitet man keine weitere, grössere Menge dieser Auszüge, entsteht dagegen ein Niederschlag, so muss eine grössere Menge des Materiales auf die gegebene Weise behandelt werden. Die weitere Untersuchung dieser Lösungen wird im nächsten Abschnitte angegeben werden.

II. ABSCHNITT.

§ 1.

Weitere Untersuchung der sieben verschiedenen Lösungen und des beim Auskochen mit Wasser erhaltenen Destillates.

I. Untersuchung des wässerigen Decoctes und des dabei erhaltenen Destillates.

A. Untersuchung des Destillates.

Das wässerige Destillat, welches bei dem Auskochen des Materials mit Wasser nach der oben gegebenen Vorschrift erhalten wurde, ist entweder eine klare oder trübe Flüssigkeit. Es hat sich entweder eine Schichte von Oel an der Oberfläche oder am Boden ausgeschieden oder nicht. Ist das Destillat eine klare Flüssigkeit, so enthält sie entweder nur sehr wenig von in Wasser schwer löslichen Substanzen oder nichts von solchen Körpern. Ist das Wasser trübe von ausgeschiedenen Oeltröpfchen oder festen Partikeln, so enthält es von in Wasser schwer löslichen Substanzen wenig, oder von leicht löslichen sehr viel. Das Wasser wird zuerst, wenn sich eine Oelschicht auf oder unter demselben angesammelt hat, mechanisch von dem ausgeschiedenen Oele getrennt. Nachdem die Hauptmenge des Wassers durch einen Heber entfernt wurde, bewirkt man durch einen Schneidetrichter oder eine Pipette die vollkommene Abscheidung desselben. Das Wasser wird dann genau so behandelt, wie wenn sich keine Oelschicht auf oder unter demselben abgelagert hätte. Diese Behandlungsweise wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

a) *Untersuchung des ausgeschiedenen Oeles.*

Man versucht zuerst ob das ausgeschiedene Oel auf Lacmuspapier reagirt oder nicht. Wird blaues Lacmuspapier dadurch geröthet, so ist das Oel entweder eine flüchtige Säure oder ein Gemenge mehrerer flüchtigen Säuren oder endlich ein Gemisch von einer oder mehreren flüchtigen Säuren mit andern flüchtigen Substanzen.

Es braucht nicht bemerkt zu werden, dass ausser den eigentlichen, flüchtigen Säuren auch einige Aldehyde, z. B. die salicylige Säure, so wie die sauren Aether zweibasischer Säuren, wie z. B. das saure, salicylsaure Methyloxyd, wie es bei der Destillation der *Gaultheria procumbens* erhalten wird, sich in diesen und einigen anderen Beziehungen wie flüchtige Säuren verhalten.

Reagirt das Oel sauer, so nimmt man ein Kölbchen, bringt das Oel hinein und setzt unter Umschütteln Barytwasser hinzu. Man fährt mit diesem Zusatze so lange fort, bis das Oel nicht mehr sauer reagirt, nachdem es sich in der Ruhe abgeschieden hat. Entweder ist das Oel bei dieser Behandlung mit Barytwasser ganz verschwunden, dann war es eine flüchtige Säure oder ein Gemenge von mehreren, oder ein saurer Aldehyd, ähnlich wie die salicylige Säure oder ein saurer Aether, möglicher Weise ein Gemenge mehrerer Aldehyde oder Aether oder ein Gemisch von mehreren Substanzen von zwei dieser Körperclassen oder allen Dreien.

Das Oel, welches nach der Behandlung mit Barytwasser bleibt, ist entweder neutral oder alkalisch. Es wird in letzterem Falle mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Ist eine flüchtige Base darin enthalten, so löst sie sich in dem schwefelsäurehaltigem Wasser auf. Wenn nicht, so wird sich in dem angesäuertem Wasser gerade so viel lösen als in derselben Menge reinen Wassers. Hat das abgeschiedene Oel von vorneherein eine alkalische Reaction statt einer sauren gezeigt, so wird es auch sogleich mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es findet dabei entweder eine gänzliche Lösung des Oeles statt, in diesem Falle war es eine organische, flüchtige Base oder ein Gemenge von mehreren Basen, oder eine theilweise Lösung, wenn es ein Gemenge einer oder mehrerer flüchtigen Basen mit nicht basischen Körpern war.

Da man durch diese Versuche erfährt, ob Basen oder Säuren zugegen sind oder Körper, die sich wie Säuren gegen Basen verhalten, und falls solche Körper vorhanden waren, sie durch die Be-

handlung mit Schwefelsäure und Barytwasser entfernt hat, so untersucht man weiter auf die Gegenwart der Aldehyde. Ist weder eine Säure noch eine flüchtige Base zugegen, so kann das Oel geradezu zur Aufsuchung der Aldehyde benützt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke eine Portion des Oeles mit einer möglichst concentrirten Lösung von doppelschwefligsaurem Kali. Wenn ein Aldehyd vorhanden ist, wird meist eine Auflösung in der Lösung des schwefligsauren Salzes erfolgen. Entweder löst sich die ganze Menge des Oeles, oder ein Theil desselben, je nachdem ausser einem oder mehreren Aldehyden noch indifferente Verbindungen vorhanden waren oder nicht. Man bemerkt bei der Lösung, wenn sie erfolgt, meist eine stärkere oder schwächere Temperaturerhöhung, die in Folge der Verbindung des Aldehydes oder der Aldehyde mit schwefligsauren Alkalien Wärme frei wird. Die Einwirkung kann, wenn sich bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction zeigt, durch Erwärmen unterstützt werden. Bisweilen bildet sich nach dem Auflösen des Oeles oder eines Theiles davon in der concentrirten wässerigen Lösung des doppelschwefligsauren Kali bei längerem Stehn und Abkühlen der Lösung eine Ausscheidung von Krystallen. Bemerkt man keine solche Ausscheidung, so kann man zur Lösung, die selbstverständlich von dem etwa nicht gelöstem Theile des Oeles mechanisch getrennt wurde, Alkohol vorsichtig zusetzen, wodurch die Abscheidung der Verbindung des Aldehydes oder der Aldehyde mit saurem, schwefligsaurem Kali erleichtert wird. Bisweilen erstarrt bei Zusatz des doppelschwefligsauren Kali das Oel ganz oder theilweise in Folge der Bildung einer Verbindung von Aldehyd mit dem sauren schwefligsaurem Kali. In diesem Falle wäscht man die ganz oder halb festgewordene Masse mit Weingeist ab, und presst das mit Weingeist gewaschene Product zwischen Löschpapier. Entsteht weder nach Zusatz noch ohne Zusatz von Weingeist eine feste Verbindung von einem oder mehreren Aldehyden mit saurem schwefligsaurem Kali, so versucht man die Einwirkung des entsprechenden Natron — und wenn auch dieses kein festes Product liefert, die des betreffenden Ammoniaksalzes. War ein Aldehyd vorhanden oder deren mehrere zugegen, so erhält man mit dem sauren schwefligsaurem Kali, Natron oder Ammoniak eine Verbindung oder deren ein Gemenge, woraus durch Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, die Aldehyde wieder abgeschieden werden können, ebenso durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge.

Eben in der Weise wie sie hier angegeben wurde, behandelt man das mit Barytwasser von Säuren oder durch verdünnte Schwefelsäure

von Basen befreite Oel, um die etwa vorhandenen Antheile eines Aldehydes oder mehrerer Aldehyde hinwegzunehmen *).

Bleibt nach der Entfernung etwa vorhandener Basen und Säuren oder Aldehyde noch etwas von dem Oele übrig, so kann dieser Antheil entweder ein Kohlenwasserstoff, oder ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe sein oder ein sauerstoffhaltiges, indifferentes Oel, oder ein neutraler, zusammengesetzter Aether, oder auch ein Gemenge von mehreren dieser Körper.

Ob man es nur mit einem Kohlenwasserstoffe oder einem Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe zu thun habe, oder ob auch sauerstoffhaltige, flüchtige Substanzen zugegen seien, erfährt man durch Behandlung des mit Chlorcalcium getrockneten Oeles mit einem Stückchen Natrium oder Kalium. Bleibt das Stückchen des Metalles auch bei gelindem Erwärmen in der Flüssigkeit blank, so ist kein sauerstoffhaltiger Körper in dem Oele enthalten, dieses ist also ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen. Findet dagegen eine Einwirkung des Oeles auf das Kalium oder Natrium statt, so ist ein sauerstoffhaltiger Körper zugegen, oder ein Gemenge von mehreren solchen Körpern vorhanden.

Um sich zu überzeugen, ob der vorhandene sauerstoffhaltige Körper ein zusammengesetzter Aether ist oder nicht, theilt man das zu untersuchende Oel in zwei Theile. Ein Theil wird in einem kleinen Kölbchen mit Aetzammoniak behandelt, wobei sich in vielen Fällen ein in Wasser unlösliches Amid der Säure des Aethers abscheidet, während der dem Aether entsprechende Alkohol frei wird. Die zweite Portion des Oeles bringt man mit Barytwasser in eine kleine Retorte, wirft etwas krystallisirtes Barythydrat hinein, verbindet die Retorte so mit einem kleinen *Liebig'schen* Kühler, dass die condensirten Dämpfe wieder in die Retorte zurückzufließen ge-

*) Bei der Untersuchung des Origanumöls fand ich, dass es aus zwei flüchtigen Oelen besteht, wovon das eine mit wässerigen Lösungen von saurem, schwefligsaurem Ammoniak oder Natron erwärmt, einen festen Körper gibt, der aber keinen Schwefel, kein Natron oder Ammoniak enthält. Auf dieses Verhalten habe ich für nöthig gefunden, aufmerksam zu machen, da es höchst wahrscheinlich noch mehrere flüchtige Oele geben wird, die sich dem Origanumöl ähnlich verhalten. Wenn man daher über die Gegenwart der Aldehyde Gewissheit erlangen will, so wird man untersuchen müssen, ob das durch Einwirkung von schwefligsauren Alkalien erhaltene Product, schweflige Säure oder das zur Darstellung gebrauchte Alkali enthält. Ist keine schweflige Säure und kein Alkali darin nachzuweisen, so ist kein Aldehyd vorhanden.

nöthigt sind und erhitzt den Inhalt der Retorte zum Sieden. Das Kochen wird längere Zeit fortgesetzt, dann der Kühler in die gewöhnliche Stellung gebracht und die Destillation vorgenommen. Die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe, sowie indifferente, sauerstoffhaltige Oele gehen mit den Wasserdämpfen über, eben so der aus dem Aether abgeschiedene Alkohol. Die Säure des Aethers bleibt an Baryt gebunden zurück. Der Destillationsrückstand wird nach dem Erkalten aus der Retorte entleert und der Baryt aus der, nöthigen Falles filtrirten Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Nach Entfernung des schwefelsauren Barytes durch ein Filter, wird die Flüssigkeit von Neuem destillirt, wodurch man die Säure entweder in dem Destillate erhält, wo sich ihre Gegenwart leicht entdecken lässt, oder wenn sie nicht mit Wasser überdestillirbar ist, ihre concentrirte Lösung in der Retorte zurückbehält. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure unter Umständen herauskrystallisiren.

Das Vorkommen zusammengesetzter Aether in dem aus dem Destillate sich abscheidenden Oele ist nicht sehr häufig, da die Mehrzahl der Aether, als leicht löslich in Wasser, sich in dem destillirten Wasser aufgelöst befinden wird.

Ist kein zusammengesetzter Aether vorhanden, so ist noch zu bestimmen, ob ein sauerstoffhaltiges, indifferentes, ätherisches Oel, den Kohlenwasserstoffen beigemengt ist oder nicht, was zum Theil schon aus der Behandlung des Oeles mit Kalium oder Natrium ersichtlich wurde. Um diese Körper nachzuweisen, bringt man das zu untersuchende Oel in eine kleine Retorte, die mit grob gepulvertem Natronkalk zur Hälfte gefüllt ist. Das Oel wird von dem Natronkalke eingesogen. Man erhitzt nun vorsichtig, nachdem man ein kleines Kölbchen als Vorlage angebracht hat. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich unverändert in ihrer Zusammensetzung abdestilliren, während die sauerstoffhaltigen Oele bei dieser Behandlung meistens von dem Alkali verändert werden. Es entstehen dabei gewöhnlich vorübergehend nicht flüchtige Verbindungen, die erst bei höherer Temperatur unter Bildung flüchtiger Producte zersetzt werden.

Gerhardt und *Cahours* haben auf diese Weise bei vielen gemengten Oelen, die Kohlenwasserstoffe von dem Sauerstoff enthaltenden Oelen getrennt. Oefers geben die sauerstoffhaltigen Oele bei dieser Behandlung gefärbte Zersetzungsproducte. So ist das Destillat des Calmusöles über Natronkalk anfangs farblos, so lange das leichter

flüchtige Oel unverändert überdestillirt. Später erscheint ein blaues Destillat, herrührend von der Zersetzung des schwerer flüchtigen, sauerstoffhaltigen Antheiles des Calmusöles durch das Alkali bei höherer Temperatur.

Wir kehren zurück zu der wässerigen Lösung des Barytsalzes oder der Barytsalze, welche durch Schütteln des Oeles, welches sich auf der Oberfläche oder auf dem Boden des wässerigen Destillates angesammelt hatte, mit Barytwasser erhalten wurde. Man theilt diese Flüssigkeit in zwei Theile. Den ersten Theil bringt man in eine Retorte, in welche man etwas Barythydrat gebracht hat, die mit einem Kühlapparate verbunden ist und destillirt den grössten Theil des Wassers ab. War ein saurer Aether vorhanden, so ist dieser zersetzt worden. Der entsprechende Alkohol ist ausgeschieden worden und findet sich im Destillate, die Säure an Baryt gebunden in dem Rückstande der Destillation. Den zweiten Theil versetzt man so lange mit verdünnter Schwefelsäure als ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gebildet wird. Man entfernt den schwefelsauren Baryt durch ein Filter und destillirt die Flüssigkeit ab, bis auf einen geringen Rückstand. Da diese Flüssigkeit eine ziemlich grosse Menge der flüchtigen, sauren Verbindungen enthalten muss, so lässt sich durch Zusatz von einer höchst concentrirten Lösung der doppelt-schwefligsauren Alkalien und Hinzufügen von der hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols entdecken, ob ein Aldehyd vom Charakter einer Säure vorhanden ist oder nicht. Ist dieses nicht der Fall, so ist bloss eine flüchtige Säure oder ein Gemenge von mehreren solchen Säuren vorhanden.

Es wurde oben erwähnt, dass das aus dem Destillate abgeschiedene Oel, wenn es von vorneherein oder nach der Behandlung mit Baryt, alkalisch reagirt mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wird, um die vorhandene Base, oder wenn mehrere Basen vorhanden waren, alle diese Basen als schwefelsaure Salze gelöst zu erhalten. Man versetzt diese Lösung der schwefelsauren Basen mit Barytlösung, so lange ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erfolgt, setzt noch ein oder zwei Tropfen Barytwasser zur Sicherheit im Ueberschuss zu und destillirt die Flüssigkeit aus einer Retorte, die mit einem Kühlapparate verbunden ist, so lange noch das Destillat alkalisch reagirt. Dieses Destillat wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, der diese schwefelsauren Basen löst. Bleibt ein Rückstand, so ist entweder Ammoniak oder Methyl-

amin vorhanden oder ein Gemenge von beiden, in Form von schwefelsauren Salzen. Nach dem Verjagen des Alkohols aus dem alkoholischen Auszuge im Wasserbade bleiben die Salze der übrigen, allenfalls vorhandenen Basen zurück. Sie lassen sich daraus leicht durch Destillation mit Kalilauge in isolirter Form erhalten, oder durch Mischen der Salze mit Kalilauge und Schütteln mit Aether, wodurch man eine ätherische Lösung der Basen erhält, von welcher der Aether abdestillirt werden kann.

Hat man bei der Untersuchung des abgeschiedenen Oeles keine Basen, Säuren oder Aldehyde gefunden, ist kein zusammengesetzter Aether darin vorhanden oder hat man diese Stoffe weggeschafft, hat man ferner die etwa vorhandenen, sauerstoffhaltigen, indifferenten, ätherischen Oele durch Destillation über Natronkalk von den Kohlenwasserstoffen geschieden, in so weit es durch dieses Verfahren anging, so hat man noch zu untersuchen, ob nur ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen vorliegt. Um sich darüber Aufschluss zu verschaffen wird das fragliche Oel in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt. Ein rasches, fortwährendes Steigen des Siedepunktes beweiset, das Oel sei ein Gemenge von mehreren flüchtigen Substanzen. —

Es ist immer zu beachten, ob ein Theil von dem ursprünglichen Oele, wie es auf dem wässerigen Destillate schwimmt oder sich auf dem Boden deselben als Schichte abscheidet, abgesehen von seiner Reaction und übrigen Eigenschaften, durch starke Abkühlung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Oft lässt sich durch blosse Abkühlung eine theilweise Trennung von derlei Substanzen bewirken, leichter als auf irgend eine andere Weise.

Zur Winterszeit ist die bequemste Methode die, dass man das Oel in einem Proberohr in ein mit Schnee gefülltes Becherglas steckt, welches in einem Holzgefässe steht. Der Zwischenraum zwischen dem Glase und der Wand des Holzgefässes ist mit Sägespänen ausgefüllt. Das Glas steht auf einer, mehrere Zolle hohen Lage von Sägespänen. In das Gefäss giesst man vorsichtig Alkohol. Der Schnee schmilzt und das Gemisch kühlt sich auf -25° C. ab. Man bedeckt die ganze Vorrichtung mit einem Buch Filtrirpapier. Da Papier und Sägespäne schlechte Wärmeleiter sind, erhält sich die niedere Temperatur in dem Gefässe hinreichend lange, um ein Erstarren des Oeles oder die Abscheidung fester Substanzen aus demselben zu bewirken, wenn diess durch Kälte überhaupt bewirkt werden kann.

Es existirt ausser den bis jetzt in Betrachtung gezogenen flüchtigen Substanzen, die in Form von Oelen sich auf der Oberfläche oder dem Boden des wässerigen Destillates abscheiden können, noch eine Klasse von Körpern, die sich in ihrer Zusammensetzung von den bisher besprochenen Substanzen wesentlich unterscheiden; es sind dieses die schwefelhaltigen, ätherischen Oele, wie sie gewöhnlich genannt werden, z. B. Senföl, Knoblauchöl, Zwiebelöl, Asafoetidaöl u. s. w. Die Gegenwart dieser Oele macht sich meist durch ihren Geruch bemerkbar. Um aber über ihre Gegenwart oder Abwesenheit Gewissheit zu erhalten, prüft man eine Portion des Oeles durch Oxydation mit Salpetersäure auf den Schwefelgehalt. Ist Schwefel in einem Oele enthalten, so wird er durch die Behandlung mit Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, die durch salpetersauren Baryt nachgewiesen werden kann. Die Mehrzahl dieser Oele gibt, wenn sie in Weingeist gelöst, mit einer Lösung von Chlorplatin oder Sublimat vermischt werden, Niederschläge. Bei Anwendung von Chlorplatin sind die Niederschläge entweder rein gelb, rothgelb, bräunlichgelb oder rothbraun, bei Anwendung von Chlorquecksilber dagegen weiss, bisweilen mit einem Stich in's Gelbe.

Es bleibt hier noch zu erwähnen, wie die alkoholischen Lösungen ätherischer Oele behandelt werden müssen, wie man sie erhält, wenn ein Oel mit doppeltschwefligsaurem Alkali behandelt wurde, dieses dabei zum Theil erstarrte, und der flüssig gebliebene Theil durch Abwaschen der festen Verbindung mit Weingeist von dieser getrennt wurde.

Eine solche weingeistige Lösung wird mit Kalkmilch geschüttelt und in einem verschlossenen Gefässe so lange der Ruhe überlassen, bis sich alles Unlösliche am Boden abgelagert hat. Die klare Flüssigkeit wird abgehoben und destillirt. Das Destillat versetzt man in einem verschliessbaren Gefässe, welches mit kaltem Wasser umgeben ist, mit Stücken von wasserfreiem, nicht geschmolzenem Chlorcalcium. Dieses zerfliesst in dem vorhandenen Alkohol und Wasser und das Oel, welches gelöst war, scheidet sich auf dieser Chlorcalciumlösung als leichte Schichte ab, kann durch eine Pipette davon getrennt, mit etwas Wasser gewaschen und durch Rectification mit Wasser rein erhalten werden. Da bei wenig Wasser ein starkes Stossen unvermeidlich beim Kochen in dem Destillirgefässe ist, so benütze ich dazu einen Kolben und bringe in denselben zu dem Wasser und ätherischen Oele einige grössere Stücke reine Leinwand. Sie hindert das Ueberspritzen vollständig, auch bei rascher Destillation.

b) Untersuchung des wässerigen Destillates.

Hat das wässerige Destillat eine Schichte Oeles auf der Oberfläche oder am Boden abgeschieden gehabt, mit der man die obigen Versuche anstellte, so ist es eine concentrirte, wässerige Lösung der in diesen Oelschichten enthaltenen Körper. Der Gang der Untersuchung kann, wenn man die Körper kennt, genau im Voraus bestimmt werden. Da von den leicht in Wasser löslichen, flüchtigen Substanzen gerade in dem Destillate die Hauptmenge enthalten sein muss, so kann man oft eine hinreichende Menge dieser Körper aus dieser wässerigen Lösung erhalten, wenn davon in dem ausgeschiedenem Oele sehr wenig enthalten war. Besonders die flüchtigen Säuren, welche beinahe alle ziemlich leicht in Wasser löslich sind, können in grösserer Menge aus dieser Flüssigkeit gewonnen werden, ebenso die etwa vorhandenen flüchtigen Basen. Will man die flüchtigen Basen daraus gewinnen, so versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure und unterwirft sie der Destillation. Die Basen bleiben als schwefelsaure Salze in dem Destillationsrückstande gelöst. Um die Säuren abzuscheiden, müssen sie an eine Base gebunden und die Flüssigkeit durch Destillation entfernt werden. Obwohl Kali oder Natron als die stärksten Basen den Vorzug vor allen andern Basen verdienen, da sie bei dem Kochen nichts von flüchtigen Säuren frei werden lassen, die sie einmal gebunden haben, so ist ihre Anwendung doch nur dann unbedingt gestattet, wenn man keine andern flüchtigen Substanzen in dem Destillate neben den flüchtigen Säuren erhalten hat, welche durch das Alkali in der Wärme eine Veränderung erfahren, wenn ein kleiner Ueberschuss davon vorhanden ist, oder die durch den Sauerstoff der Luft rasch verändert werden, wenn sie sich mit einem Alkali in Berührung befinden. Wollte man das Kali oder Natron anwenden, so hätte man dafür zu sorgen, dass kein Ueberschuss davon vorhanden ist, sondern eher eine kleine Menge der Säure in freiem Zustande bleibt, die dann freilich nicht zurückgehalten wird, sondern mit dem Wasser und übrigen flüchtigen Körpern abdestillirt. Das Kali oder Natron kann durch frischgefälltes kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat, durch Magnesia, sowie durch Bleiweiss, welches man sich durch Einleiten von Kohlensäuregas in Bleiessig selbst bereitet hat, und in frischem, noch feuchtem Zustande anwendet, oft mit Vortheil ersetzt werden, besonders wenn zusammengesetzte Aether in der Lösung enthalten sind. Wenn das Destillat keine Oelschichte abgelagert hatte, sondern klar war, oder nur wenig getrübt, so muss man, wie schon erwähnt zum

Cohobiren seine Zuflucht nehmen. Da beim Cohobiren aber ein langsames Erwärmen der Flüssigkeit mit dem zu untersuchenden Material unvermeidlich und dadurch zur Entstehung von flüchtigen Spaltungsproducten die Möglichkeit gegeben ist, so ziehe ich das directe Concentriren eines Destillates, welches wenige flüchtige Bestandtheile enthält, dem Cohobiren vor. Die Concentration wird in der folgenden Weise erzielt. Man versetzt das an flüchtigen Substanzen arme Destillat mit so viel trockenem Kochsalz, als es zu lösen vermag und unterwirft die mit Kochsalz gesättigte Flüssigkeit der Destillation. Gewöhnlich geht, nachdem die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt ist, schon reines Wasser über. Man unterbricht dann die Destillation. Das Destillat wird von Neuem mit Kochsalz gesättigt und destillirt. Man kann durch Wiederholung der Destillation, so oft sie erforderlich erscheint, eine Concentration bewerkstelligen, die gestattet, eine höchst concentrirte Lösung der in Wasser leicht löslichen Substanzen zu untersuchen und eine Ausscheidung des grössten Theiles der in Wasser schwer löslichen Substanzen bewirkt. Ist die Concentration durch dieses Verfahren mit Kochsalz von keiner Ausscheidung von ölartigen Körpern begleitet, so sind nur sehr leicht in Wasser lösliche Körper zugegen. Um diese zu erhalten, sind zwei Wege einzuschlagen. Entweder man sättigt die Flüssigkeit mit Kochsalz und schüttelt sie mit Aether, den man, wenn er sich wieder abgeschieden hat, abhebt und verdunsten lässt oder man behandelt das Destillat mit Chlorcalcium. Sind ätherische Oele von hohem Siedpunkte vorhanden, so verdient die Behandlung mit Aether den Vorzug. Der Aether verdunstet, in einer Schale der Luft ausgesetzt, schnell, ohne dass viel von den ätherischen Oelen mitverdunstet, man muss nur dafür sorgen, dass die Schale, in welcher die Lösung der flüchtigen Oele in Aether sich befindet an einen Ort gestellt wird, wo durch einen guten Luftzug die Aetherdämpfe rasch weggeführt werden. Sind die flüchtigen Substanzen hingegen bei ziemlich niedriger Temperatur zum Kochen zu bringen, so verdient die Behandlung mit Chlorcalcium den Vorzug. Man wirft in die durch Destillation mit Kochsalz concentrirte Flüssigkeit Chlorcalcium in Stücken, bis die Flüssigkeit syrupdick erscheint und unterwirft sie der Destillation. Das Destillat wird von Neuem mit Chlorcalcium versetzt und destillirt. Durch drei- bis viermalige Wiederholung dieser Operation wird entweder eine Ausscheidung (wenn auch nur eine theilweise) der gelösten Substanzen erfolgen, oder die Concentration wird soweit fortgeschritten sein, dass man durch Hineinwerfen von viel geschmolzenem Chlorcalcium und Destilliren die Substanzen von Wasser befreit, für sich

als Destillat erhält, was namentlich dann der Fall sein wird, wenn die Körper einen nicht weit über 100° C. liegenden Kochpunkt besitzen. Dass eine Concentration dieser Art eben so wenig als das Cohobiren nöthig ist, wenn nur saure oder basische Körper im Destillate enthalten sind, ist klar.

Ehe ich die Untersuchung des Destillates oder vielmehr die der in ihm enthaltenen flüchtigen Stoffe für beendet ansehen kann, muss ich noch einige Worte über die sogenannte fractionirte Destillation hieher setzen.

Man empfiehlt die fractionirte Destillation zur Trennung von gemengten flüchtigen Substanzen. Wie diese Operation gewöhnlich vorgenommen wird, ist sie zwar zweckmässig zur Reindarstellung des am wenigsten flüchtigen Körpers in einem derartigen Gemenge. Allein zur Gewinnung der leichter flüchtigen Gemengtheile ist sie nicht geeignet, weil bei der Temperatur, bei welcher das Gemenge in das Sieden kömmt, viel von den, bei dieser Temperatur noch nicht kochenden Bestandtheilen abdunstet. Die Dämpfe des kochenden Bestandtheiles gehen nicht allein über, sondern auch die Dämpfe der schwerer flüchtigen Substanzen, die darin abgedunstet sind. Statt das Gemische zum Sieden zu erhitzen, ist es also zweckmässiger, es nur nahe bis zum Sieden zu erwärmen. Es findet dann ein langsames Abdunsten statt, welches zwar ziemlich langsam vor sich geht, aber bei gehöriger Vorsicht gestattet, die leichter flüchtigen Bestandtheile eines Gemenges, wenn nicht absolut rein von aller Beimengung der andern, so doch annähernd rein zu erhalten.

Um die Oxydation der Substanzen zu verhüten, welche so lange Zeit bei erhöhter Temperatur der Luft ausgesetzt, Gelegenheit genug hätten, sich mit deren Sauerstoff zu verbinden, muss bei diesem Abdunsten der Destillationsapparat sowie die Vorlage mit Kohlensäuregas erfüllt sein.

Während die fractionirte Destillation, oder ein in ähnlicher Weise bei etwas niedrigerer Temperatur vorgenommenes Abdunsten oft das einzige Mittel ist, flüchtige Körper zu trennen, welche neutral oder indifferent sind, ist die Methode des theilweisen Bindens eine Methode, um flüchtige Säuren oder Basen von einander zu scheiden, wenn mehre Basen oder Säuren gleichzeitig vorhanden sind. Wie man die flüchtigen Säuren von den übrigen flüchtigen Substanzen trennt und ebenso wie die Basen von andern flüchtigen Verbindungen abgeschieden werden, wurde oben auseinander gesetzt.

Die Methode des theilweisen Bindens wurde zuerst von *Liebig* bei flüchtigen Säuren in Ausführung gebracht. — Hat man eine Flüssigkeit dargestellt, welche die flüchtigen Säuren, getrennt von den übrigen, flüchtigen Bestandtheilen enthält, so theilt man sie, nachdem sie in einem graduirten Glasgefäße abgemessen wurde, in zehn gleiche Theile. Einen Theil davon sättigt man genau mit Kali- oder Natron-Lösung und destillirt die Flüssigkeit, nachdem ihr die neun übrigen Theile zugesetzt worden sind. Das Destillat wird hierauf in neun gleiche Theile getheilt, ein Theil mit Alkali gesättigt und die acht andern Theile zugesetzt, worauf abermals die Destillation vorgenommen wird. Das Destillat wird nun in acht gleiche Theile getheilt, ein Theil mit Alkali neutralisirt, die übrigen sieben Theile zugesetzt und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Führt man in gleicher Weise fort bis nur noch der zehnte Theil der ursprünglichen Säuremenge im freien Zustande übrig ist, so hat man in diesem die schwächste Säure in einem, wenigstens annähernd reinem Zustande, in den übrigen Flüssigkeiten die Kali- oder Natronsalze der übrigen Säuren, in dem ersten Destillationsrückstande die stärkste Säure, entweder rein oder mit wenig der nächst schwächeren verunreinigt und so fort. Es ist klar, dass in derselben Weise auch mehrere flüchtige Basen von einander getrennt werden können. Man ändert an dem für Säuren angegebenen Verfahren weiter nichts ab, als dass man die Neutralisation des Antheiles der Flüssigkeit, statt mit Kali oder Natron, mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure vornimmt.

Hat man auf diese Weise zehn Portionen der Kali- oder Natron-Verbindung der Säuren oder eben so viele Portionen der schwefel- oder phosphorsauren Verbindungen der Basen erhalten, so kann man durch Zersetzen der Alkaliverbindungen mit Säuren oder der Salze der Basen mit Alkali und Destillation die entsprechenden Säuren und Basen wieder im freien Zustande erhalten und sich überzeugen, ob man es mit zwei oder mehreren Säuren oder Basen zu thun hat. Natürlich bleibt es der Atomgewichtsbestimmung und Elementaranalyse überlassen, darüber Aufschluss zu geben, ob die einzelnen Säureportionen oder Basenportionen einer weiteren Trennung durch dasselbe Verfahren bedürfen oder nicht. Darüber wird später ausführlicher die Rede sein.

B. Untersuchung des wässerigen Decoctes.

Wir kehren zur näheren Untersuchung des wässerigen Decoctes zurück, welches beim Behandeln des zu untersuchenden Materiales mit siedendem Wasser in der Destillirblase zugleich mit dem wässerigen Destillate erhalten wurde. Es ist schon erwähnt worden, dass sich aus der heissen Flüssigkeit beim Erkalten öfters eine Abscheidung von einer oder der andern Substanz bildet. Bemerkt man eine solche Abscheidung, so filtrirt man das Ausgeschiedene, um es näher untersuchen zu können, ab und versucht, ob eine kleine Probe der Flüssigkeit, die abfiltrirt wurde, bei weiterem Verdunsten und Erkalten mehr von dem Körper fallen lässt, der sich beim Erkalten des ursprünglichen Decoctes ausgeschieden hatte. Ist dieses der Fall, so muss das filtrirte Decoct durch Verdampfen eingengt werden, um die Hauptmasse dieser, in kaltem Wasser schwer löslichen Substanz zu erhalten. Nach dem Sammeln der Substanz auf einem Filter, wird das Filtrat behandelt, wie das Decoct von vorneherein behandelt wird, wenn sich nichts daraus beim Erkalten abgeschieden hat.

Oft enthält das wässerige Decoct eine verhältnissmässig grosse Menge von schleimigen Substanzen, die entweder der Gruppe der indifferenten Kohlehydrate angehören oder zur Classe der Pektinverbindungen zu zählen sind. Diese Substanzen sind mit wenig Ausnahmen in Alkohol unlöslich. Es ist bei Gegenwart grösserer Mengen dieser Körper das wässerige Decoct oft so dickflüssig, dass es nach dem Erkalten sich in Fäden ziehen lässt. Aber selbst wenn das Decoct nicht so dickflüssig ist, sind doch die meisten Niederschläge, die man daraus darzustellen hat, so voluminös und gelatinös, dass die Flüssigkeit von ihnen nicht vollkommen abfiltrirt werden kann, sondern grossentheils von den voluminösen, gallertartigen Flocken eingeschlossen und zurückbehalten wird. In solchen Fällen müssen diese Substanzen entfernt werden. Man engt das Decoct zu diesem Zwecke durch Verdampfen ein und setzt der noch heissen Flüssigkeit wasserfreien Weingeist zu, so lange dadurch noch ein grossflockiger Niederschlag erzeugt wird. Durch ein Filter trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage. In manchen Fällen bringt Weingeist keinen grossflockigen Niederschlag hervor, sondern es entsteht eine starke Trübung und der Niederschlag setzt sich als eine zähe Masse am Boden ab, was besonders dann der Fall ist, wenn durch den Alkohol Gummi oder ihm ähnliche Körper zugleich mit verschiedenen Salzen organischer Säuren ausgefällt werden.

Die weingeisthaltige, von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, die man unterbricht, sobald der Weingeist aller übergegangen, also keiner mehr in der Flüssigkeit enthalten ist. Dieser wässerige Destillationsrückstand wird ganz so behandelt, wie das ursprüngliche wässerige Decoct, wenn aus demselben keine solchen gelatinösen oder die Flüssigkeit dick und zähflüssig machenden Substanzen durch Alkohol auszufällen waren.

Diese Behandlung besteht in Folgendem. Man theilt das Decoct in mehre Theile. Man setzt zu einem Theile des wässerigen Decoctes so lange von einer concentrirten, kalten, wässerigen Bleizuckerlösung zu, als dadurch ein Niederschlag erzeugt wird, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf so lange mit Bleiessig versetzt, als dadurch eine Fällung hervorgerufen wird. Man sammelt diesen Niederschlag gleichfalls auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser aus. Das Filtrat wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoff von dem darin enthaltenen Blei befreit, vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen aus dem Filtrate verjagt. Das Schwefelblei wird mit heissem Wasser, wenn dieses nichts daraus aufnimmt, mit heissem Alkohol ausgezogen und der heiss abfiltrirte Auszug im Wasserbade eingeeengt. Oft krystallisiren Körper, die vom Schwefelblei zurückgehalten wurden, nach längerem Stehen aus diesen concentrirten, wässerigen oder alkoholischen Auszügen des Schwefelbleies heraus. Die mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällte, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreite und vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Verdunsten eingeeengt, bis der Rückstand schwache Syrupsconsistenz hat. Man versucht mit einer kleinen Probe dieses Rückstandes, ob sich daraus durch Zusatz von Alkohol Substanzen fällen lassen oder nicht. Wird durch Zusatz von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder nach dem Erwärmen im Wasserbade ein Niederschlag erzeugt, so behandelt man den ganzen Rückstand mit Alkohol und filtrirt die alkoholische Flüssigkeit von dem Niederschlage ab. Man versucht hierauf, ob die alkoholische, von einem Niederschlag, der etwa entstanden war, abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Aether einen Niederschlag gibt oder nicht. Oft entsteht in diesem Falle ein Niederschlag von halbflüssiger Beschaffenheit. Zucker, welcher häufig in Pflanzentheilen vorkömmt, scheidet sich bei der Behandlung mit Aether ab. Man löst den durch Alkohol etwa entstandenen Niederschlag in mög-

lichst wenig Wasser und sieht zu, ob bei längerem Stehen sich Krystalle ausscheiden oder nicht. Ebenso wird der durch Aether gefällte Niederschlag behandelt. Aus der Alkohol und Aether haltenden Flüssigkeit wird der Aether sowohl, als der Alkohol in gelinder Wärme verjagt und der wässerige, concentrirte Rückstand hingestellt, um zu beobachten, ob sich Krystalle darin bilden oder nicht.

Dieses sind die Versuche, die mit einem Theile der Flüssigkeit vorgenommen werden, welche man durch Behandeln des wässerigen Decoctes mit Bleizucker und Bleiessig und Schwefelwasserstoff erhalten hat.

Ein anderer Theil dieser Flüssigkeit wird nach dem Einengen geradezu sich selbst überlassen, um zu sehen, ob sich Krystalle daraus bei längerem Stehen bilden oder nicht. Es tritt häufig eine Abscheidung von Krystallen in grösserer oder geringerer Menge ein. Haben sich Krystalle gebildet, so trennt man sie von der dickflüssigen Mutterlauge durch ein nasses Filter von feiner Leinwand auf einem Glastrichter. Zuletzt bindet man das Filter oben mit einem Faden zu, legt es zwischen Löschpapier und beschwert oben durch ein Brettchen und Gewichte, die man nach und nach vermehrt, um den Druck allmählig zu verstärken. In der von den Krystallen getrennten Mutterlauge ist neben andern Körpern stets noch eine kleinere oder grössere Menge der krystallisirten Substanz gelöst enthalten, je nach ihrer leichteren oder schwereren Löslichkeit, worauf bei der weiteren Untersuchung der Mutterlauge Rücksicht zu nehmen ist. Ueber diese weitere Untersuchung wird weiter unten die Rede sein.

Ein zweiter Theil des wässerigen Decoctes wird mit Thierkohle behandelt. Man nimmt ein etwa halb Zoll weites, acht bis zehn Zolle langes Glasrohr, das an einer Seite in eine Spitze ausgezogen ist. Die Mündung der Spitze muss beiläufig die Grösse eines Hanfkornes besitzen. Man bringt von oben in die Röhre einen Pfropf von lockerer Baumwolle und schiebt ihn in den ausgezogenen Theil der Röhre, die man darauf vertical in einer Klammer befestigt, mit der engeren Mündung nach abwärts gerichtet. Man füllt reine Thierkohle sechs bis sieben Zolle hoch in die Röhre und giesst, am besten mit Hülfe eines kleinen, auf die weite, obere Oeffnung der Röhre gesetzten Trichters, das wässerige Decoct in die Röhre. Die Flüssigkeit wird in dem Maasse durch eine neue Portion ersetzt, als sie unten aus der Röhre in einen Glaskolben abtropft. Farbige und bittere Materien nimmt die Thierkohle oft aus den wässe-

rigen Lösungen hinweg, so dass Farbe und Geschmack der ablaufenden Flüssigkeit oft von der Farbe und dem Geschmacke der ursprünglichen Flüssigkeit sehr verschieden sind. Hat man die Menge der Flüssigkeit, die zu diesem Versuche bestimmt war, durch die Kohle hindurchfiltrirt, so wäscht man, nachdem die abgelaufene Flüssigkeit entfernt wurde, die Kohle mit kaltem Wasser, um die Stoffe, welche von der Kohle nicht zurückgehalten werden, gänzlich zu entfernen, bringt die Kohle aus der Glasröhre in ein passendes Kochgefäss und kocht sie mit starkem Weingeist aus. Man filtrirt den Weingeist auf einem Wasserbadtrichter von der Kohle heiss ab und wiederholt das Auskochen mit Weingeist so lange, als dieser noch etwas aus der Kohle aufnimmt. Die weingeistigen Lösungen concentrirt man durch Abdestilliren des grössten Theiles des Weingeistes und überlässt den concentrirten Auszug (den Destillationsrückstand) sich selbst, um zu sehen, ob sich Krystalle daraus abscheiden oder nicht. Bilden sich Krystalle nicht bei längerem Stehen, so wird der Rückstand als solcher in Wasser gelöst und weiter untersucht. Bilden sich dagegen Krystalle, so werden diese vorerst von der Mutterlauge getrennt, worauf sie wie die Mutterlauge näher untersucht werden müssen. Die mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit wird ganz so behandelt, wie der erste Theil des wässerigen Decoctes.

Ein dritter Theil des wässerigen Decoctes wird mit Alaunauflösung versetzt und hierauf der Flüssigkeit Ammoniak zugefügt. Es entsteht dadurch ein Niederschlag, der die Thonerde theils als Hydrat, theils in Form von Verbindung mit einer oder mehreren, organischen Substanzen enthält. Man filtrirt von dem Niederschlage ab und wäscht ihn auf einem Filter mit Wasser aus. Dem Filtrat setzt man soviel verdünnte Schwefelsäure zu, dass dadurch beinahe die ganze Menge des freien Ammoniaks, die man im Ueberschuss zugesetzt hatte, neutralisirt wird. Den letzten Rest des Ammoniaks sättigt man durch einige Tropfen Essigsäure. Die neutralisirte Flüssigkeit wird eingedampft bis auf ein kleines Volum und mit wasserfreiem Weingeist der Rückstand versetzt. Es scheidet sich eine ansehnliche Menge von schwefelsaurem Kali und Ammoniak aus, die durch ein Filter von der alkoholischen Lösung getrennt werden. Von dieser wird der Alkohol abdestillirt und der syrupdicke Rückstand von Neuem mit heissem, wasserfreiem Weingeist behandelt, der den Rest der schwefelsauren Salze ausscheidet, bisweilen gemengt mit mehr oder weniger organischer Substanz, die in Alkohol unlöslich ist. Diese alkoholische Lösung wird ebenfalls durch Destillation von der grössten Menge des Alkohols befreit und

der Rückstand ruhig bei Seite gestellt, wobei öfters Krystalle sich ausscheiden. Die Krystalle und die Mutterlauge werden getrennt einer näheren Untersuchung unterworfen. Haben sich keine Krystalle abgeschieden, so wird der ganze Rückstand zu der Untersuchung verwendet.

Wir kehren nun zurück zu den beiden Niederschlägen, die in dem ersten Theile des wässerigen Decoctes durch Bleizuckerlösung und Bleiessig hervorgebracht wurden. Wie oben bemerkt wurde, wird auch der zweite Theil des wässerigen Decoctes, nach der Behandlung mit Thierkohle, mit Bleizuckerlösung und Bleiessig niedergeschlagen, ganz in der Weise, wie der erste, nicht mit Thierkohle behandelte Theil des wässerigen Decoctes. Hat die Thierkohle keine Substanzen aus der wässerigen Lösung in sich aufgenommen und zurückbehalten, so sind selbstverständlich die mit Bleizucker und Bleiessig erhaltenen Niederschläge in der mit Thierkohle behandelten Portion des wässerigen Decoctes ganz gleich zusammengesetzt mit den entsprechenden Niederschlägen aus dem ersten Theile des Decoctes, der nicht mit Thierkohle behandelt worden war. In diesem Falle können die entsprechenden Niederschläge mit einander vereinigt und als ein Ganzes zur Untersuchung verwendet werden, was nicht geschehen darf, wenn die Thierkohle Substanzen abgeschieden hatte. In diesem Falle werden die Niederschläge gesondert weiter auf ihre Zusammensetzung untersucht, ganz auf gleiche Weise.

Der durch Bleizucker erzeugte Niederschlag wird mit Alkohol übergossen, wenn eine Probe desselben sich theilweise in Alkohol löslich gezeigt hat. Löst sich in Alkohol nichts auf, so versucht man mit einer Probe, ob Weingeist von 40° eine theilweise Lösung veranlasst. Hat man durch Alkohol oder Weingeist den Niederschlag theilweise gelöst, so trennt man durch ein Filter den unlöslichen von dem gelösten Theil. Die Bleioxydverbindungen der Schwefel- und Phosphorsäure, sowie die Bleisalze der Oxalsäure und mancher anderen, häufig vorkommenden, organischen Säuren lösen sich in Weingeist und Alkohol nicht auf. Dagegen gibt es eine grosse Anzahl von Substanzen, die in Wasser unlösliche, in Weingeist oder Alkohol dagegen lösliche Verbindungen mit Bleioxyd eingehen. Man zersetzt die alkoholische Lösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoff und bringt die Masse auf ein Filter. Das Schwefelblei wird auf dem Filter mit wasserfreiem Weingeist ausgewaschen, so lange dieser etwas aufnimmt, worauf man das Schwefelblei mit Wasser auf dem Filter übergiesst, da es oft vorkommt, dass eine, in wasserfreiem Weingeist ganz oder beinahe un-

lösliche Substanz in dem Schwefelblei enthalten ist, die durch Wasser, worin sie sich löst, ausgezogen werden kann. Durch Verdunsten werden die Filtrate, sowohl das weingeistige als das wässerige, auf ein kleineres Volumen gebracht und diese Rückstände ruhig hingestellt, um zu einer Krystallbildung Gelegenheit zu geben, die bisweilen eintritt, wenn eben krystallisirbare Substanzen vorhanden sind.

Der in Alkohol oder Weingeist unlösliche Theil des durch Bleizuckerlösung aus dem wässerigen Decocte gefällten Niederschlages wird nach dem Auswaschen mit Alkohol oder Weingeist in Wasser zu einem dicken gleichförmigen Brei vertheilt und eine kleine Probe von dieser breiförmigen Masse mit Essigsäure in grossem Ueberschusse versetzt. Man beobachtet, ob der ganze Niederschlag oder ein Theil desselben verschwindet oder nicht. Bisweilen wird sich sehr wenig oder nichts in der Essigsäure lösen. Bemerkt man eine theilweise oder gänzliche Lösung, so versetzt man die ganze Menge des in Wasser vertheilten Niederschlages so lange mit Essigsäure, als dadurch noch eine Verminderung des Niederschlages erzielt wird. Man hat nun entweder eine vollkommene Lösung oder in der entstandenen Lösung ist ein unlöslicher Antheil suspendirt. In letzterem Falle filtrirt man die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Antheile ab. Die Lösung, entweder die von dem Ungelöstgebliebenen abfiltrirte, oder die ganze, saure Flüssigkeit; wenn sich alles in Essigsäure gelöst hatte, wird mit Bleiessig versetzt, dessen Lösung man in sehr concentrirtem Zustande anwendet. Man setzt unter fortwährendem Umrühren in kleinen Mengen den Bleiessig zu. Es geschieht oft, dass ein Niederschlag sich bildet, nachdem ganz kleine Mengen von Bleiessig zugesetzt sind, obwohl die Flüssigkeit noch stark sauer ist. Es kann, nachdem dieser Niederschlag durch ein Filter entfernt ist, viel Bleiessig zugesetzt werden, ehe sich von Neuem ein Niederschlag bildet, was erst dann eintritt, wenn die freie Essigsäure durch den Bleiessig neutralisirt ist. Entsteht ein zweiter Niederschlag bei Zusatz von viel Bleiessig, so wird dieser für sich auf einem Filter gesammelt. Beide Niederschläge, welche aus der essigsauen Lösung gefällt wurden, oder der Niederschlag, wenn nur einer entstand, müssen durch Waschen mit Wasser auf dem Filter gereinigt werden, um in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden. Die Flüssigkeiten werden von dem Schwefelblei durch Filter getrennt und der überschüssige Schwefelwasserstoff daraus verjagt. Das Verjagen geschieht am zweckmässigsten in einem Glaskolben oder einer tubulirten

Retorte im Wasser- oder Chlorcalciumbade, während Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit streicht, welches die Luft aus der Retorte oder dem Kolben verdrängt und den Schwefelwasserstoff an der Zerlegung unter Ausscheidung von Schwefel hindert. Das Erwärmen darf also erst dann vorgenommen werden, wenn in den Apparaten alle Luft durch Kohlensäure ersetzt ist. Der Niederschlag, welcher durch Bleiessig in der Flüssigkeit entsteht, welche von dem Niederschlage, welchen Bleizuckerlösung in dem wässerigen Decocte hervorgebracht hatte, abfiltrirt worden war, wird ebenfalls in Beziehung seiner Löslichkeit in Alkohol und Weingeist untersucht, worin er sich ganz oder theilweise lösen oder ganz unlöslich sein kann. Man verfährt mit dem in Weingeist oder Alkohol Löslichen und dem darin Unlöslichen gerade so, wie dieses bei dem durch Bleizucker in dem wässerigen Decocte entstandenen Niederschlage angegeben wurde. Der durch Bleiessig entstehende Niederschlag ist, wie sich von selbst versteht, jederzeit in Essigsäure vollkommen löslich. In manchen Fällen wird zwar durch Bleizucker aus dem wässerigen Decocte eine Anzahl von Stoffen vollkommen ausgefällt, so dass der mit Bleiessig sich bildende Niederschlag nichts von den Substanzen enthält, welche in dem Niederschlage mit Bleizucker enthalten sind. Es ist aber dieser günstige Fall einer vollkommenen Scheidung nur eine Ausnahme von der Regel. Meistens enthält der mit Bleiessig erhaltene Niederschlag Substanzen, welche auch in dem ersten Niederschlage enthalten waren, namentlich in jenem Theile des ersten Niederschlages durch Bleizucker, welcher sich in Essigsäure auflöst und durch Bleiessig aus dieser sauren Lösung wieder gefällt wird.

Auf einen Umstand ist hier besonders nothwendig, die Aufmerksamkeit zu lenken, nämlich auf das Vorhandensein von Stoffen in dem mit Bleiessig hervorgebrachten Niederschlage, die in freiem Zustande, nicht in der Form einer Bleiverbindung in diesem Niederschlage enthalten sein können. Gesetzt in dem wässerigen Decocte wäre eine in Wasser sehr schwer lösliche, organische Base enthalten in Form eines in Wasser löslichen Salzes, dessen Säure mit Bleioxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, so wird die Säure dieses Salzes in dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage enthalten sein und die Base dieses Salzes sich als essigsaures Salz in der abfiltrirten, wässerigen Lösung befinden. Wird diese Flüssigkeit mit Bleiessig bis zur Neutralisation vermischt, so kann eine schwache Base dadurch von der Essigsäure getrennt und vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser niederschlagen werden, zugleich mit den verschiedenen sich bildenden Blei-

oxydverbindungen. Derlei dem Niederschlage, welcher durch Bleiessig hervorgebracht wird, sich beimengende Körper, werden meist von Alkohol, wenigstens in der Wärme gelöst. Sie sind in der Art oft leicht rein zu erhalten, wenn die Bleioxydverbindungen in diesem Niederschlage in Alkohol unlöslich sind, oder doch eine sehr geringe Auflöslichkeit in dieser Flüssigkeit besitzen. Es erklärt sich aus dem Gesagten die bisweilen vorkommende Erscheinung, dass der Niederschlag, welcher durch Bleiessig entsteht, sich zum Theil in Weingeist oder Alkohol löst, ohne dass in der Lösung mehr als eine Spur von Blei nachweisbar ist.

Hat man durch Bleizucker und Bleiessig zwei Niederschläge erzeugt, diese durch Behandlung mit Alkohol oder Weingeist in zwei Theile getheilt, den in Alkohol unlöslichen Antheil des mit Bleizucker entstandenen Niederschlages in einen in Essigsäure haltendem Wasser löslichen und einen darin unlöslichen Theil zerlegt und diese Portionen alle durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleifrei dargestellt, so müssen sowohl die bleifreien Substanzen als die verschiedenen Portionen von Schwefelblei weiter untersucht werden.

Die verschiedenen Antheile des Schwefelblei werden zu diesem Ende, sogleich nach dem Auswaschen, zuerst mit kochendem Wasser und hierauf mit kochendem Weingeist behandelt, um zu sehen, ob diese Flüssigkeiten dem Schwefelblei etwas entziehen. Zuletzt erschöpft man das Schwefelblei, wenn es mit Wasser und Weingeist ausgekocht wurde, mit verdünntem, wässerigen Ammoniak und versetzt die abfließende, ammoniakalische Lösung mit Essigsäure bis zur vollkommenen Neutralisation. Oxydationsproducte von Gerbstoffen und ähnliche, gefärbte Substanzen, werden auf diese Weise oft aus dem Schwefelblei durch Ammoniak enthaltendes Wasser ausgezogen und durch Essigsäure aus ihrer Lösung gefällt.

Es versteht sich von selbst, dass die verschiedenen Antheile von bleifreien Substanzen, die aus dem in Weingeist oder Alkohol löslichen und unlöslichen Theile der durch Bleizucker und Bleiessig erzeugten Niederschläge, aus dem in Essigsäure löslichen und unlöslichen Theile des in Alkohol und Weingeist unlöslichen Antheiles des mit Bleizucker gefällten Niederschlages erhalten wurden, noch immer Gemenge von mehreren Stoffen sein können. Um sich davon zu überzeugen, werden diese einzelnen, nach der oben gegebenen Vorschrift getrennten Partien durch fractionirte Fällung weiter auf ihre Homogenität untersucht. Es braucht nicht erst

erwähnt zu werden, dass Körper, welche sich beim Stehen der durch Verdunsten eingeengten Flüssigkeiten an der Luft oder unter einem Exsiccator in Krystallform abgeschieden haben, zuvor von der Mutterlauge getrennt werden müssen und dass in solchen Fällen die verdünnte Mutterlauge zur Untersuchung durch fractionirte Fällung verwendet werden müsse.

Zur fractionirten Fällung wendet man die beiden Bleisalze an, den Bleizucker und Bleiessig, deren man sich schon früher zur Trennung bis auf einen bestimmten Punkt bedient hat. Die Flüssigkeiten, welche mit Bleizuckerlösung keine Niederschläge geben, werden mit Bleiessig behandelt. Die fractionirte Fällung wird auf folgende Weise ausgeführt. Man bestimmt in einem graduirten Glasgefäße die Gesamtmenge der zu untersuchenden Flüssigkeit dem Volumen nach und versucht, wie viel von einer bestimmten Bleizuckerlösung oder von Bleiessig dem Volum nach erforderlich ist, um die Flüssigkeit vollkommen auszufällen. Zu diesem Zwecke hat man von der zu untersuchenden Flüssigkeit, ehe man sie abgemessen hat, eine kleine Probe genommen, die mit Ammoniak genau neutralisirt wurde. Kennt man die Menge von Bleizuckerlösung oder Bleiessig, die erforderlich ist, um die ganze Menge einer Flüssigkeit zu fällen, so versetzt man die ganze Menge nach genauer Neutralisation mit Ammoniak mit dem zehnten Theile der Menge von Bleizuckerlösung oder Bleiessig, die zur vollständigen Fällung erforderlich wäre, filtrirt von dem Niederschlage ab und setzt dem Filtrat das zweite Zehntel der Bleizuckerlösung oder des Bleiessigs zu, worauf der Niederschlag wieder auf einem Filter gesammelt wird. Man fährt so fort und erhält aus einer Flüssigkeit zehn Niederschläge, die alle mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, wodurch aus einer Flüssigkeit zehn Theile entstehen, die zur näheren Untersuchung nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffes verwendet werden.

Ich habe mich überzeugt, dass diese fractionirte Fällung nicht so geeignet ist, eine Trennung verschiedener Substanzen zu bewirken, als eine andere Methode, die ich die fractionirte Lösung nennen will. Diese bewerkstelligt man dadurch, dass man bestimmt, wieviel Essigsäure erforderlich ist, um die ganze Menge eines Niederschlages aufzulösen, den man in Wasser zu einem gleichförmigen Brei vertheilt hat. Indem man nun den zehnten Theil der ganzen Essigsäuremenge hinzusetzt, löst sich ein Theil des Niederschlages auf. Diese Lösung wird abfiltrirt, der auf dem Filter befindliche Nieder-

schlag wird mittelst der Spritzflasche vom Filter in ein Becherglas gebracht und da mit dem zweiten Zehnthel der Essigsäure übergossen u. s. f. Die zehn Lösungen werden mit Bleiessig gefällt, die zehn Niederschläge gesammelt, jeder auf dem Filter mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei wird durch ein Filter entfernt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und jede der zehn Flüssigkeiten weiter mit Reagentien geprüft. Es ist klar, dass nur die in Essigsäure löslichen Bleiverbindungen so behandelt werden können, nicht der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlages, welcher durch Bleizuckerlösung in dem wässerigen Decocte hervorgebracht wurde und bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst blieb.

Bevor ich zu der Untersuchung des Niederschlages übergehe, welcher in einem Theile des wässerigen Decoctes durch Alaun und Ammoniak hervorgebracht wird, habe ich noch eines Mittels Erwähnung zu thun, wodurch eine Scheidung der Substanzen in einigen Fällen erzielt wird, welche man aus den durch Bleizucker und Bleiessig erzeugten Niederschlägen, nach der oben angegebenen Weise im bleifreien Zustande dargestellt hat.

Es gibt Substanzen, die für sich oder durch Vermittlung anderer Bestandtheile, die mit ihnen gemengt sind, sich in Wasser in ziemlich grosser Menge lösen. Manche dieser Körper verlieren ihre Löslichkeit in bedeutendem Grade, wenn sie vollkommen ausgetrocknet werden, oder lösen sich dann sehr langsam in Wasser auf, während bei vielen andern Körpern das Austrocknen keinen derartigen Einfluss auf ihre Löslichkeit ausübt. Es ist daher oft ein gutes Mittel, eine Substanz grösstentheils von den übrigen, sie begleitenden Bestandtheilen getrennt zu erhalten, dass man das Gemenge, am besten über Schwefelsäure, in luftleerem Raume vollkommen eintrocknen lässt, die trockene Masse mit wenig kaltem Wasser übergiesst und durch Reiben und Umrühren die trockene Substanz mit dem Wasser in innige Berührung zu bringen sucht. Es bleibt dann oft einer der Bestandtheile in Form mikroskopischer Krystalle oder als amorphes Pulver, wenigstens eine kurze Zeit hindurch ungelöst und kann durch schnelles Filtriren von den übrigen, in Wasser leicht und schnell löslichen Körpern geschieden werden.

Wir wollen nun unsere Aufmerksamkeit dem Niederschlage zuwenden, der durch eine Lösung von Alaun und Ammoniak aus einem Theile des wässerigen Decoctes gefällt wurde.

Der mit Wasser auf den Filtern gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit unter öfterem Umrühren mit derselben in Berührung gelassen. [Man bringt zu diesem Zwecke den Niederschlag von den Filtern in ein geräumiges Glasgefäss.] Man filtrirt hierauf die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Theile ab und wäscht diesen auf einem Filter mit Wasser aus. Der mit Wasser gewaschene Rückstand wird mit warmem Alkohol behandelt, worin sich meist Substanzen lösen, die durch Wasser aus der Alkohollösung gefällt werden können und nach dem Waschen mit Wasser zur weiteren Untersuchung aufbewahrt werden, nachdem man sie im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet hat.

Die durch Anwendung verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung vermischt man mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, wodurch der Alaun regenerirt wird, der sich meist sogleich theilweise abscheidet. Man vermischt die Flüssigkeit so lange mit wasserfreiem Alkohol, als durch Zusatz desselben ein Niederschlag von Alaun und schwefelsaurem Kali erzeugt wird, und filtrirt die weingeistige Flüssigkeit von dem Niederschlage ab. Die Menge der Schwefelsäure, welche noch in der Flüssigkeit im freien Zustande vorhanden ist, entfernt man durch Eintragen von selbst bereitetem (durch Einleiten von Kohlensäure in Bleiessig), noch feuchtem Bleiweiss. Das schwefelsaure Bleioxyd entfernt man durch ein Filter und das gelöste, kleine Quantum von Blei aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies verjagt man den Schwefelwasserstoff, destillirt den Weingeist ab und verwendet den wässerigen Rückstand zur weiteren Prüfung. Es versteht sich von selbst, dass in dieser Flüssigkeit grösstentheils die Substanzen enthalten sein werden, welche durch Bleizuckerlösung und Bleiessig aus einem Theile des wässerigen Decoctes gefällt wurden, mit Ausnahme derjenigen, die mit Thonerde nicht niedergeschlagen wurden oder bei Behandlung des Thonerdeniederschlags mit verdünnter Schwefelsäure ungelöst blieben. Man behandelt daher diese Flüssigkeit ganz so, wie es oben bei dem ersten Theile des wässerigen Decoctes angegeben wurde, mit Bleizuckerlösung und Bleiessig und untersucht die dadurch entstehenden Niederschläge nach derselben Art und Weise, welche oben ausführlich beschrieben wurde.

Es wurde oben erwähnt, dass ein Theil des wässerigen Decoctes mit Thierkohle zu behandeln und die mit Wasser ausgewaschene

Kohle mit kochendem Alkohol auszuziehen sei. Dieser alkoholische Auszug der Thierkohle kann Farbstoffe, indifferente Bitterstoffe, organische Basen u. s. w. enthalten. Er scheidet nach dem Verdunsten entweder Krystalle ab, die dann von der Mutterlauge zu sondern sind, oder es scheiden sich keine Krystalle aus. Der ganze Rückstand, wenn sich keine Krystalle ausgeschieden haben, oder die Mutterlauge, woraus die Krystalle sich abgesetzt hatten, muss nun einer näheren Untersuchung unterworfen werden. Es erleichtert dieselbe die Untersuchung der Gemenge von Substanzen, welche in den Flüssigkeiten enthalten sind, die von dem Bleizucker- und Bleiessig-niederschlage bei einem Theile des wässerigen Decoctes und von dem Thonerdeniederschlage bei einem zweiten Theile desselben abfiltrirt wurden, deren erste durch Schwefelwasserstoff von Blei, die andere durch Alkohol von schwefelsaurem Kali und Ammoniak und durch Abdestilliren von Weingeist befreit worden war. Organische Basen, viele Bitterstoffe und sonstige Stoffe werden ebenso in jenen Flüssigkeiten enthalten sein, wie in dem alkoholischen Auszuge der Thierkohle. Der eingeeengte Rückstand dieses alkoholischen Auszuges wird mit Wasser verdünnt. Sollte ein in Wasser schwer löslicher Körper sich dabei ausscheiden, so wird er auf einem Filter gesammelt. Eine Probe der wässerigen Flüssigkeit wird nun mit Bleizuckerlösung versetzt, wodurch oft ein Niederschlag entsteht, indem Farbstoffe und andere Materien, die den Charakter von schwachen Säuren besitzen mit dem Bleioxyd unlösliche Verbindungen geben. Die von dem mit Bleizuckerlösung erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig versetzt, um zu sehen, ob dadurch ein Niederschlag entsteht oder nicht. Entsteht ein Niederschlag, so wird er durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt und diese mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, der Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit verdunstet, um zu sehen, ob ein Rückstand bleibt, was meistens nicht der Fall ist, da Schwefelblei eben die Körper häufig zurückhält, die auch von der Kohle aus den wässerigen Lösungen aufgenommen werden. Es muss deshalb das Schwefelblei mit heissem Alkohol extrahirt und die Flüssigkeit heiss auf einem Wasserbadtrichter von dem Schwefelblei abfiltrirt werden. Die beiden etwa durch Bleizuckerlösung oder Bleiessig entstandenen Niederschläge werden mit Alkohol ausgekocht, um zu sehen, ob sie sich theilweise oder ganz in Alkohol lösen. Die allenfalls entstandenen Lösungen werden mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Weingeist mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt.

In dem Weingeist, womit der Niederschlag behandelt wurde, der durch Bleiessig entstand, kann leicht eine organische Base oder ein Gemenge mehrer Basen enthalten sein. Die in Alkohol, bei der Siedhitze desselben, etwa ungelöst gebliebenen Antheile der Blei-niederschläge werden in Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeiten mit dem Schwefelblei erhitzt und heiss filtrirt. Diese verschiedenen Flüssigkeiten werden im Wasserbade verdunstet und die Rückstände zur weiteren Prüfung mit Reagentien aufbewahrt.

Nachdem bis jetzt von der Behandlung der Niederschläge die Rede war, welche durch Bleizucker und Bleiessig in einem, durch Alaun und Ammoniak in einem anderen Theile des wässerigen Decoctes des zu untersuchenden Materiales hervorgebracht wurden und die Behandlung der Thierkohle besprochen wurde, welche mit einem Theile des wässerigen Decoctes in Berührung gebracht worden war, wollen wir jetzt den Rückständen unsere Aufmerksamkeit schenken, welche wir bei dem oben angegebenen Verfahren erhalten haben, nachdem aus dem wässerigen Decocte durch die beiden Bleisalze oder Alaun und Ammoniak die durch diese Mittel ausfällbaren Substanzen entfernt, das Blei durch Schwefelwasserstoff, das schwefelsaure Kali und Ammoniak aber durch Alkohol hinweggeschafft worden waren.

Es wurde schon oben erwähnt, dass aus den Rückständen, welche durch Verdampfen des Wassers oder des Weingeistes zurückbleiben, sich bisweilen Krystalle abscheiden, dass diese von der Mutterlauge getrennt werden, aus welcher sie sich ausgeschieden haben.

Hat man die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, so untersucht man zuerst ihre Löslichkeitsverhältnisse. Dass sie in Wasser löslich sind, geht aus ihrer Darstellungsweise hervor, obwohl sie schwer löslich in Wasser sein können. Es konnte die Gegenwart anderer Substanzen in dem wässerigen Decocte ihre Löslichkeit in Wasser bedeutend vermehrt haben. Hat sich dieselbe krystallisirte Masse aus dem Rückstande gebildet, der bei der Behandlung des wässerigen Decoctes mit Bleisalzen erhalten wurde, wie aus dem Rückstande, der bei der Behandlung des wässerigen Decoctes mit Alaun und Ammoniak blieb, so geht daraus hervor, dass diese krystallisirte Masse, die ein Körper oder ein Gemenge von mehren Substanzen sein kann, in Alkohol eben so löslich sei, wie in Wasser,

denn wäre sie in Alkohol unlöslich, würde sie bei der Entfernung des schwefelsauren Kali und Ammoniak durch wasserfreien Weingeist als unlöslich bei diesen schwefelsauren Salzen zurückgeblieben sein. Es bleibt dann noch in dieser Beziehung zu untersuchen, ob die krystallisirte Materie ganz oder theilweise in Aether löslich ist, sowie ob angesäuertes Wasser bedeutend mehr davon löst, als reines Wasser. Wenn man die Löslichkeitsverhältnisse durch diese Versuche kennen gelernt hat, wird der Weg sich von selbst ergeben, den man einzuschlagen hat, um die noch unreinen Krystalle durch Umkrystallisiren zu reinigen, ehe man sie weiter prüft.

Man versucht zuerst mit einer sehr kleinen Quantität der durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle, ob sie sich theilweise oder ganz, verändert oder unverändert sublimiren lassen oder nicht. Der Versuch, der in den meisten Fällen ein negatives Resultat geben wird, kann zwischen zwei kleinen, aufeinander passenden Uhrgläsern vorgenommen werden.

Phosphormolybdaensäure ist nach den Versuchen von *Sonnenschein* ein sehr gutes Mittel, um sich von der Anwesenheit von Basen überhaupt zu überzeugen. Sie gibt beinahe ohne Ausnahme mit allen Basen Niederschläge, sowohl mit den sauerstoffhaltigen, als sauerstofffreien; dieselben sind meist rein gelb, bisweilen braungelb gefärbt. Man stellt sich diesen Vorgang dar, indem man molybdänsaures Ammoniak mit c. phosphorsaurem Natron fällt, den wohlausgewaschenen, gelben Niederschlag in Wasser suspendirt und mit kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Diese wird bis zum Trocknen abgedampft und dann zur vollständigen Verjagung des Ammoniak geglüht. Ist hiebei die Molybdänsäure theilweise reducirt worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene, trockne Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, dass aus 1 Theil der trocknen Salzmasse 10 Theile Lösung entstehe. Diese nach dem Filtriren goldgelbe Flüssigkeit muss möglichst geschützt von dem Einfluss ammoniakalischer Dämpfe aufbewahrt werden.

Um über die Natur dieser Krystalle ins Reine zu kommen, verfährt man weiter in folgender Weise:

Man sucht zuerst, ob eine organische Base oder ein Gemenge von mehreren organischen Basen, beziehungsweise deren essigsaure Salze in der krystallisirten Masse enthalten sind. Um diese Körper aufzufinden, verwendet

man einen Theil der abgeschiedenen Krystalle und theilt diese Probe in vier gleiche Theile.

Den ersten Theil löst man in der kleinsten, erforderlichen Menge von Wasser und fügt der Lösung zuerst einige Tropfen Salzsäure und dann Platinchlorid hinzu. Entsteht kein Niederschlag, so fügt man etwas wasserfreien Weingeist, und wenn auch dann kein Niederschlag erfolgt, eine kleine Menge Aether hinzu. Den etwa entstandenen Niederschlag trennt man durch ein kleines Filter von der Flüssigkeit und wäscht ihn mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol mit etwas Aether aus. Den trockenen Niederschlag prüft man, ob er Kali enthält oder nicht, indem man ihn glüht und das zurückbleibende Platin mit etwas Wasser auszieht und das Kali darin aufsucht, welches als Chlorkalium vorhanden sein muss, wenn die Krystalle kalihaltig waren. Man thut gut, bei der Probe, an welcher man die Sublimirbarkeit der Krystalle versucht hat, nachzusehen, ob der dabei meist bleibende Rückstand vollkommen verbrennt, und wenn er Asche lässt, ob Kali darin vorhanden ist.

Den zweiten Theil der Lösung versetzt man mit Sublimatlösung. Es werden dadurch manche Basen, z. B. Emetin u. s. w. gefällt.

Den dritten Theil der Lösung versetzt man mit der concentrirten Lösung von Aetznatron, die man in sehr kleiner Menge zufügt. Waren die Krystalle das essigsäure Salz einer an und für sich schwer löslichen Base, oder enthielten sie etwas von einem oder mehreren solchen Salzen, so wird nach Neutralisation der Essigsäure durch das Alkali die Base aus der concentrirten Lösung sich abscheiden. In einem Ueberschusse des Alkali ist oft die gefällte Base leichter löslich als in reinem Wasser, daher der Zusatz nur tropfenweise geschehen darf. Statt Aetznatron kann auch kohlen-saures Natron gebraucht werden.

Den vierten Theil der Lösung erhitzt man nach Zusatz eines Alkali und versucht, ob sich alkalisch reagirende Dämpfe dabei entwickeln. Es können solche Dämpfe entstehen, wenn eine flüchtige Base vorhanden ist, deren essigsäures Salz krystallisirbar ist, oder wenn die Krystalle eine dem Asparagin analoge Materie waren oder enthielten, in welchem letzten Falle sich Ammoniak unter den gegebenen Bedingungen entwickelt.

Hat man durch diese Versuche gefunden, ob überhaupt basische Körper zugegen sind oder nicht, so wird es, im Falle, dass Basen

zugegen sind, nöthig sein, zu untersuchen, ob eine oder mehrere Basen gleichzeitig vorhanden sind.

Viele Pflanzentheile enthalten nur eine einzelne Base. Die Kaffeebohnen und Blätter enthalten nur Caffëin, die Cacaobohnen nur Theobromin u. s. w. In der Rinde der Cinchonen sind aber Cinchonin und Chinin, in den Strychnosarten Strychnin und Brucin neben einander vorhanden. Die Papaveraceen endlich enthalten drei oder noch mehr Basen gleichzeitig.

Schon bei den Versuchen über die Löslichkeitsverhältnisse hat man in manchen Fällen Gelegenheit gehabt, sich zu überzeugen, ob man es mit einem oder mehreren Körpern zu thun gehabt habe. Um darüber Gewissheit zu erhalten, stellt man vor allem anderen folgenden Versuch an, der sich auf eine von *Persoz* gemachte Entdeckung gründet und von *C. Oppermann* zuerst als Mittel der Trennung mehrerer Basen von einander empfohlen wurde.

Man versetzt die concentrirte, wässerige Lösung mit Weinsäure und fügt hierauf doppelt kohlensaures Natron zu. *Oppermann* hat gefunden, dass bei dieser Behandlungsweise Chinin, Morphin und Brucin nicht, dagegen Cinchonin, Narcotin und Strychnin gefällt werden. Es wird also in manchen Fällen, wenn zwei Basen vorhanden sind, sich eine Scheidung derselben von einander durch dieses Verfahren bewerkstelligen lassen. Man wird durch Versetzen der Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt wurde, welchen doppelt kohlensaures Natron etwa hervorbrachte, mit etwas Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid und Alkohol leicht nachweisen können, ob noch eine Base in der Lösung geblieben sei oder nicht.

Erfährt man durch diese Behandlung, dass mehrere Basen zugegen sind, so bleibt noch zu untersuchen, ob der gefällte Theil und der nicht gefällte aus je einer oder mehreren Basen besteht. Diese Untersuchung beruht auf dem Princip der fractionirten Fällung und der Atomgewichtsbestimmungen, die mit den einzelnen Portionen der ausgefällten Basen vorgenommen werden. Es ist zur Ausführung dieser Untersuchung schon eine Menge von zwei oder drei Grammen der zu untersuchenden Substanz nöthig. Man trennt zuerst den durch doppelt kohlensaures Natron aus der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung fällbaren Theil von dem nicht fällbaren und sammelt ihn auf einem Filter, löst ihn hierauf in verdünnter Salzsäure auf und setzt von der Menge der Lösung des doppelt kohlensauren Natron, die erforderlich wäre, die ganze Menge der Basis auszufällen, die Hälfte hinzu. (Man hat

die Menge durch einen vorläufigen Versuch mit abgemessenen Mengen einer Probe der Lösung der Basen und des doppelt kohlensauren Natron zu bestimmen.) Es ist klar, dass die salzsaure Lösung der Basen vollkommen neutral sein muss, d. h. keinen Ueberschuss an Salzsäure enthalten darf.

Die durch die erste Hälfte des Fällungsmittels abgeschiedene Substanz und der durch die zweite Hälfte desselben erzeugte Niederschlag werden gesondert auf Filtern mit Wasser gewaschen, dann in Salzsäure - haltendem Wasser gelöst und mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Die beiden Platinniederschläge werden mit Alkohol, dem Aether zugesetzt ist, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Es wird sich aus der Menge des zurückbleibenden Platin zeigen, ob man es nur mit einer oder mehreren Basen zu thun habe. Eine nähere Prüfung mit Reagentien, deren Verhalten zu mehreren Basen gekannt ist, wird erst jetzt mit einigem Erfolge vorgenommen werden können, wenn die Trennung der verschiedenen Basen wenigstens annähernd gelungen ist.

Hat sich herausgestellt, dass die ausgeschiedenen Krystalle keine organische Base oder kein Gemenge solcher Basen oder vielmehr ihrer essigsauren Salze waren, so sind dieselben ein indifferent, organischer Körper oder selten das Gemenge von mehreren derlei Substanzen. Die Anwesenheit oder Abwesenheit des Stickstoffes, d. h. die Gegenwart oder Abwesenheit eines allenfalls dem Asparagin ähnlichen Körpers wurde schon durch den Versuch mit concentrirter Aetznatronlösung in der Wärme (s. p. 50) constatirt.

Die überwiegende Mehrzahl dieser indifferenten Pflanzenstoffe hat sich bei genauerer Untersuchung als zur Klasse der gepaarten Kohlehydrate gehörig erwiesen, wie z. B. das Salicin, Phloridzin, Populin, Arbutin, Ononin, Aesculin u. s. w. Es ist daher unsere Aufgabe, zu untersuchen, ob die abgeschiedenen Krystalle dieser Körperklasse angehören oder nicht, d. h. ob sie durch Säuren (wenn diese in einem nicht zu concentrirten Zustande bei höherer Temperatur einwirken) in zwei Producte gespalten werden, wovon das eine ein Kohlehydrat ist, in der Mehrzahl der Fälle Zucker oder ein mit diesem gleich zusammengesetzter Körper. Durch die Einwirkung von Alkalien auf diese Körper entstehen ebenfalls zwei Producte, wovon das Eine nur ausnahmsweise Zucker, in der Mehrzahl der Fälle aber ein Kohlehydrat von andern Eigenschaften, als denen des Zuckers ist. Oft entsteht das Salz einer Säure und ein Product, das durch Säuren in zwei Producte zerfällt, wovon eines Zucker ist.

Um zu erfahren, ob ein derlei gepaartes Kohlehydrat vorhanden sei, werden die zu untersuchenden Krystalle in folgender Weise behandelt:

Man löst sie in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit einer kleinen Menge concentrirter Salzsäure, bringt die saure Flüssigkeit in einen Kolben und verdrängt daraus die Luft durch einen Strom von Kohlensäuregas. Man erwärmt den Kolben auf einem Sandbade bis zum Kochen des Inhaltes. Zum Auffangen etwa entweichender, flüchtiger Producte der Zersetzung wird der Kolben mit einem kleinen Kühlapparate und einer Vorlage in Verbindung gebracht. In manchen Fällen setzt sich schon während dem Erhitzen, in andern nach dem Erkalten der einige Zeit im Kochen erhaltenen Flüssigkeit ein Spaltungsproduct ab, bald in Form deutlicher Krystalle, bald in Form amorpher Flocken oder in Gestalt eines Pulvers. Bisweilen scheidet sich eine dicke, öartige oder harzartige Masse ab, die bisweilen nach längerem Stehen krystallinisch wird. Hat sich ein unlösliches oder schwer lösliches Spaltungsproduct ausgeschieden, so wird es nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch ein Filter von dieser getrennt. Es ist zweckmässig, die Flüssigkeit bis auf 0° C. abzukühlen, um eine vollständigere Ausscheidung dadurch zu begünstigen. Die abfiltrirte, salzsaure Flüssigkeit wird hierauf mit frisch gefälltem, noch feuchtem, kohlensaurem Bleioxyd versetzt, bis auf Zusatz einer neuen Menge dieses Salzes kein Aufbrausen mehr erfolgt. Man bringt die Chlorblei in Lösung enthaltende Flüssigkeit sammt dem ungelösten Chlorblei in eine Schale, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt in kleinen Portionen selbst bereitetes, feucht bewahrtes oder frisch dargestelltes Bleiweiss zu. Es entsteht ein basisches Bleisalz von sehr geringer Löslichkeit. Sobald man bei Zusatz von neuen Mengen Bleiweiss keine Veränderung mehr bemerkt, bringt man den Inhalt der Schale auf ein Filter. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Silberoxyd versetzt, das man durch Fällen einer Lösung des phosphorsauren Natron der Pharmacopoeen mit salpetersaurer Silberlösung dargestellt und in feuchtem Zustande aufbewahrt hat, geschützt vor dem Licht. So wie phosphorsaures Silber und das noch gelöste Chlorblei mit einander in Berührung kommen, zersetzen sie sich in unlösliches Chlorsilber und unlösliches, phosphorsaures Bleioxyd. Man fährt daher mit dem Eintragen des phosphorsauren Silberoxydes so lange fort, bis die gelbe Farbe des Silbersalzes nicht mehr verschwindet, der Niederschlag in der Flüssigkeit also eine gelbliche Farbe annimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit von

dem Niederschlage ab und wäscht diesen aus. Die durchgegangene Flüssigkeit sammt der kleinen Menge Waschwasser wird mit wenig reinem Bleiweiss in Breiform versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Die weisse Farbe der milchartigen Flüssigkeit fängt an ins röthlich Graue überzugehen, durch Zersetzung des phosphorsauren Silberoxydes, das in kleiner Menge in Wasser löslich ist. Die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von Spuren von Blei befreit, durch ein Filter vom Schwefelblei getrennt und im Wasserbade verdunstet. Hat sich bei der Behandlung mit Salzsäure Zucker gebildet, so erhält man ihn als syrupdicke, süsse Masse, die aber erst nach tage-, bisweilen wochenlangem Stehen krystallisirt.

Wenn sich bei der Behandlung mit Salzsäure in der Wärme kein schwer lösliches oder unlösliches Spaltungsproduct ausgeschieden hat, auch in der mit einem Kühlapparate versehenen Vorlage kein flüchtiges Product enthalten ist, dann ist entweder keine Spaltung eingetreten, oder die beiden Spaltungsproducte sind in dem salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich. Um sich davon zu überzeugen, ob lösliche Spaltungsproducte entstanden sind, wird die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit trockenem, kohlensaurem Bleioxyd so lange versetzt, als ein Aufbrausen bei dem Zusatz einer neuen Menge des kohlensauren Salzes entsteht. Die Salzsäure wirkt auf das kohlensaure Bleioxyd zersetzend ein und bildet unter Entwicklung von Kohlensäure Chlorblei. Die Spaltungsproducte indifferenten, gepaarter Verbindungen greifen in der Kälte das trockene, kohlensaure Bleioxyd in der Mehrzahl der Fälle nicht an, da selten aus diesen Körpern durch Spaltung eine stärkere, organische Säure entsteht. Erst in der Wärme wirken diese Körper zerlegend auf das kohlensaure Bleioxyd ein. Sie zersetzen dagegen viel leichter das frisch gefällte, nicht getrocknete oder nach der Fällung im breiförmigen, nassen Zustande aufbewahrte kohlensaure Bleioxyd. Man filtrirt das Chlorblei von der Flüssigkeit ab und entfernt so viel Salzsäure. Nun wird im Wasserbade die Flüssigkeit eingeeengt, wodurch besonders nach dem Erkalten noch der grössere Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Chlorbleies sich ausscheidet. Das ausgeschiedene Chlorblei wird abfiltrirt getrocknet, nachdem es zwischen öfters erneutem Löschpapier gut ausgepresst worden ist und erhitzt, um zu sehen, ob es mit einer organischen Bleiverbindung gemengt ist, was meistens nicht der Fall sein wird. Sollte eine organische Bleiverbindung dem Chlorblei beigemischt sein, so versucht man, ob sie aus dem Chlorblei durch Alkohol ausgezogen werden kann, worin dieses unlöslich ist. Wenn die organische Blei-

verbindung nicht in Alkohol löslich ist, so muss das Chlorblei, gemengt mit der organischen Bleiverbindung, unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, wodurch man in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit die organische Substanz und Salzsäure erhält. Von dieser Lösung wird nun eine Probe mit Barytwasser versetzt, um zu sehen, ob neben Chlorbaryum, welches gelöst bleibt, eine in Wasser unlösliche Barytverbindung der organischen Substanz entsteht. Ist dieses der Fall, so filtrirt man die Chlorbaryumlösung von der Barytverbindung ab, wäscht diese mit Wasser aus und erhält durch Zersetzen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, die mit Baryt verbunden gewesene, organische Substanz, d. h. das eine Spaltungsproduct rein. Da Chlorbaryum nur in ganz wasserfreiem Alkohol beinahe unlöslich ist, die meisten Barytverbindungen organischer Substanzen dagegen schon in wasserhaltigem Weingeist sehr schwer sich auflösen, so kann man, wenn Barytwasser in der salzsauren Flüssigkeit keinen Niederschlag erzeugt, absoluten Alkohol zusetzen, wodurch oft eine Barytverbindung des Spaltungsproductes ausgefällt wird, ehe noch Chlorbaryum sich ausscheidet.

Es versteht sich von selbst, dass man von vorneherein die salzsäurehaltige Flüssigkeit, die man durch Erwärmen der wässerigen Lösung der zu untersuchenden Kryalle nach Zusatz von Salzsäure erhält, mit Barytwasser versetzen kann, um zu beobachten, ob sich dadurch ein Niederschlag, d. h. eine in Wasser unlösliche Verbindung des einen Spaltungsproductes mit Baryt bildet oder nicht, in welchem letzteren Falle man durch Zusatz von etwas wasserfreiem Alkohol die Ausfällung zu begünstigen sucht. Wird weder durch Barytwasser allein, noch durch Barytwasser und Alkohol ein Niederschlag bewirkt, so nimmt man eine zweite Probe der salzsäurehaltigen Flüssigkeit, und versetzt sie mit frisch gefälltem, kohlensaurem Silberoxyd, welches durch die Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung in unlösliches Chlorsilber übergeht. Es wird durch ein Filter das Chlorsilber von der Flüssigkeit getrennt, die nun salzsäurefrei ist. Es können hiebei zwei Fälle eintreten. Entweder es entsteht neben dem Chlorsilber die in Wasser unlösliche Silberverbindung eines Spaltungsproductes oder nicht. Im Falle, dass keine unlösliche Verbindung eines Spaltungsproductes mit Silber sich mit dem Chlorsilber ausgeschieden hat, ist die abfiltrirte Flüssigkeit entweder silberhaltig oder nicht. Ist sie silberhaltig, so muss durch Schwefelwasserstoff das Silber entfernt werden, worauf man eine wässrige Lösung beider Spaltungsproducte hat. Ist sie nicht silberhaltig, so ist das Filtrat ohnediess eine reine Lösung der Spaltungsproducte. Ueber ihre

weitere Behandlung wird sogleich die Rede sein. Ist das eine Spaltungsproduct mit dem Chlorsilber zugleich als unlösliche Silberverbindung niedergefallen und abfiltrirt worden, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit eine Zuckerlösung oder die Lösung eines Kohlehydrates von der dem Zucker gleichen Zusammensetzung. Ist die Lösung beider Spaltungsproducte in salzsäurefreiem Zustande erhalten worden, so ist die Trennung entweder durch Behandlung mit Zinnchlorid oder mit basisch-essigsaurem Bleioxyd zu versuchen. Viele der neben Zucker auftretenden Spaltungsproducte werden durch Zinnchlorid gefällt, die meisten dieser Körper fallen durch den Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd nieder. Die erhaltenen Zinnoxid- oder Bleioxydverbindungen lassen sich durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen, nachdem man sie in Wasser vertheilt hat. Die von diesen Zinn- oder Bleiverbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten können nach Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des Zuckers benützt werden.

Haben die Versuche, welche man mit den beiden Proben angestellt hat, zu keinem Resultate geführt, so nimmt man eine dritte Probe der salzsäurehaltigen Flüssigkeit und versetzt sie so lange mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, als sich noch eine Trübung durch ausgeschiedenes Chlorsilber einstellt. Man trennt durch ein Filter das Chlorsilber, versetzt die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit so lange mit Barytwasser als noch schwefelsaurer Baryt sich abscheidet und erhält durch Filtriren eine säurefreie Lösung beider Spaltungsproducte.

Eine andere Methode, welche in vielen Fällen schnell zum Ziele führt, beruht auf dem Verhalten vieler Körper zur Thonerde. Man fällt die Salzsäure aus der salzsäurehaltigen Flüssigkeit durch schwefelsaure Silberlösung genau aus, filtrirt vom Chlorsilber ab, versetzt die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Thonerdehydrat in feuchtem Zustande und setzt der Lösung Ammoniak zu. Es entsteht ein Niederschlag, der in vielen Fällen das neben Zucker erhaltene Spaltungsproduct in sich enthält, während Zucker und schwefelsaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Diese Lösung wird verdunstet und der Rückstand, wenn er Syrupconsistenz erhalten hat, mit wasserfreiem Weingeist in Berührung gebracht. Das schwefelsaure Ammoniak bleibt ungelöst, während der Zucker von dem etwas wasserhaltig gewordenen Weingeist aufgenommen wird und nach dem Verdunsten zurückbleibt.

Ist bei der Behandlung der Krystalle mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ein flüchtiges Spaltungsproduct ent-

standen, so ist dieses in der Vorlage enthalten, die mittelst eines Kühlapparates mit dem Kolben in Verbindung gesetzt war, worin das Kochen mit dem angesäuerten Wasser vorgenommen wurde. Man nimmt eine Probe der Flüssigkeit und versetzt sie so lange mit kohlensaurem Natron, als durch dieses ein Aufbrausen entsteht und destillirt. Ist das Destillat reines Wasser, so war das Spaltungsproduct eine Säure. Ist dagegen das flüchtige Spaltungsproduct keine Säure, so geht es bei der Destillation über, während die Salzsäure als Kochsalz im Rückstande bleibt. Um die Säure, wenn eine entstanden war, für sich, frei von Salzsäure zu erhalten, versetzt man das Destillat mit schwefelsaurem Silberoxyd so lange dadurch Chlorsilber gefällt wird, filtrirt vom Chlorsilber ab und destillirt die Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, wobei die Säure mit dem Wasser rein überdestillirt.

Ist man durch die eben beschriebenen Versuche in's Reine darüber gekommen, ob die Substanz, welche man untersucht, durch die Einwirkung der Salzsäure *) bei erhöhter Temperatur in Zucker und ein zweites Product zerlegt werde oder nicht, so hat man noch zu untersuchen, ob durch die Einwirkung eines Alkali in der Wärme eine ähnliche Spaltung vor sich gehe oder nicht. Manche Körper geben bei der Behandlung mit Baryt ein Kohlehydrat und dasselbe Spaltungsproduct, welches sie bei der Behandlung mit Salzsäure gegeben haben. So gibt Galläpfelgerbstoff sowohl bei der Behandlung mit Salzsäure, als bei der Behandlung mit Barytwasser Gallussäure. Andere Körper verhalten sich in dieser Beziehung anders. Das Aesculin liefert mit Salzsäure erwärmt das Aesculetin, bei Behandlung mit Barytwasser dagegen entsteht keine Spur von Aesculetin. In Beziehung auf die Kohlehydrate verhalten sich diese gepaarten Substanzen ebenfalls ganz und gar ungleich. Der Galläpfelgerbstoff, mit Salzsäure behandelt, gibt krystallisirten Traubenzucker, dagegen bei der Behandlung mit Barytwasser ein Kohlehydrat von entschiedenem Charakter einer Säure. Das Thujin aus den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* gibt mit Salzsäure behandelt ein nicht krystallisirbares Kohlehydrat, dagegen bei der Behandlung mit Baryt krystallisirten Traubenzucker. Allein auch abgesehen von

*) Die Salzsäure kann bei diesen Versuchen mit einzelnen Ausnahmen durch Schwefelsäure ersetzt werden, die viel leichter weggeschafft werden kann, wenn die Zersetzung beendet ist. Im Allgemeinen aber gehen die Zersetzungen durch Schwefelsäure nur langsam und unvollkommen, oft gar nicht vor sich; stets leicht durch Salzsäure.

dieser Verschiedenheit kommt noch eine Anzahl von Substanzen vor, die bei der Behandlung mit Baryt kein Kohlehydrat frei werden lässt, wie diess der Fall ist bei der Einwirkung der Salzsäure, sondern es entsteht eine Säure, die an den Baryt tritt, während eine Substanz gebildet wird, die durch die Einwirkung von Säuren Zucker und ein zweites Spaltungsproduct liefert. So gibt Populin bei der Behandlung mit Baryt neben benzoësaurem Baryt Salicin, das Ononin gibt neben ameisensaurem Baryt Formonetin. Das Salicin sowie das Formonetin sind gepaarte Zuckerverbindungen.

Man sieht aus den angeführten Beispielen, dass das Verhalten einer derartigen Substanz gegen Salzsäure, das Studium ihres Verhaltens gegen ein Alkali keineswegs überflüssig macht.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich organische Substanzen in Berührung mit einem Alkali durch den Sauerstoff der Luft oxydiren, ist es nöthig, die Behandlung mit Baryt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vorzunehmen.

Man bringt die möglichst concentrirte, wässrige Lösung der zu untersuchenden Substanz in einen Kolben und verschliesst diesen durch einen Kork mit dreifacher Bohrung. Durch die eine Bohrung geht ein Glasrohr, das unter einem Winkel gebogen ist und dazu dient, den Kolben mit einem Kühlapparat und einer Vorlage zu verbinden, um etwa entweichende flüchtige Zersetzungsproducte aufzusammeln. Durch die zweite Bohrung geht ein bis nahe auf den Boden des Kolbens reichendes, unter einem rechten Winkel gebogenes Glasrohr, durch welches das Wasserstoffgas in den Kolben eintritt, um die Luft daraus zu verdrängen. Das Wasserstoffgas wird durch Schwefelsäure aus Wasser und Zinkstücken entwickelt und zuerst durch eine Waschflasche mit Sublimatlösung geleitet, um Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff zu entfernen, ehe es in die Flüssigkeit gelangt. Durch die dritte Bohrung ist ein Trichter mit sehr langem Schnabel gesteckt, der durch einen eingeriebenen Glasstab, oben wo der Schnabel des Trichters beginnt, luftdicht verschlossen werden kann. Diesen Trichter füllt man, wenn alle Luft durch Wasserstoffgas ersetzt ist, mit concentrirter, heisser Lösung von Barythydrat und Wasser. Durch Heben des Glasstabes lässt man das Barytwasser in den Kolben treten und schliesst, ehe die letzten Tropfen abgelaufen sind*). Man kann so das Barytwasser in den Kolben

* Entwickelt man aus einer Gasentbindungsflasche das durchzuleitende Wasserstoffgas, so muss das zur fortdauernden Entwicklung des Gases nöthige Gemisch von

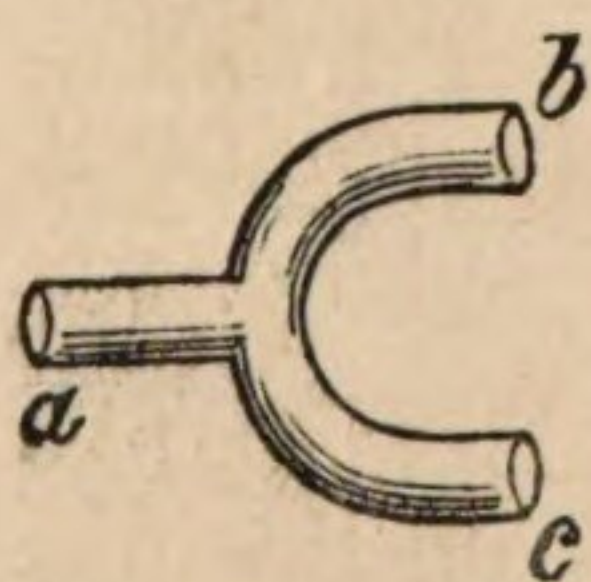
bringen, ohne dass eine Spur Luft mit dem Inhalte des Kolbens in Berührung kömmt. Oft entsteht durch den Baryt eine unlösliche Verbindung mit der organischen Substanz, so dass ein dicker Niederschlag sich bildet. In diesem Falle muss man den Kolben, welchen man auf einem Sandbade erhitzt, öfters schütteln, um ein Anlegen des Niederschlages zu verhindern. Gewöhnlich gehen die Zersetzungen durch Baryt schneller, als die durch Salzsäure vor sich. Es wird nach der beendeten Zersetzung unter fortwährendem Durchstreichen von Wasserstoffgas der Kolben zum Erkalten hingestellt. Entweder hat man eine klare Lösung, es ist demnach keine unlösliche Barytverbindung gebildet worden, oder eine solche ist in der Flüssigkeit suspendirt oder am Boden abgelagert. Man leitet nun statt Wasserstoffgas entweder Kohlensäure in den Kolben oder giesst durch den verschliessbaren Trichter verdünnte Schwefelsäure. Beide Operationen sind bestimmt, den überschüssigen Baryt in kohlensaures oder schwefelsaures Salz zu verwandeln. Durch Schwefelsäure werden immer, durch die Kohlensäure bisweilen die gebildeten Barytverbindungen der Spaltungsproducte zerlegt. Ob man sich der Kohlensäure oder der Schwefelsäure bedienen solle, muss durch einen Versuch ermittelt werden, den man mit einer Probe des Kolbeninhaltes vornimmt. Man bedient sich bei diesem vorläufigen Versuche der Kohlensäure und sieht zu, ob bei dem Filtriren der Flüssigkeit in Berührung mit der Luft eine Veränderung vorgeht. Geht keine Veränderung vor, so kann man sich der Kohlensäure bei dem Versuche, den man in grösserem Massstabe ausführt, bedienen. Aendert sich dagegen durch die Luft die Probe, so muss Schwefelsäure bei dem Hauptversuche angewendet werden. Manche Substanzen nämlich oxydiren sich in Berührung mit kohlensaurem Baryt, andere dagegen nicht. Manche Verbindungen, die bei der Behandlung der Substanzen mit Barytwasser entstehen, sind nahezu ganz unlöslich in Wasser, wenn überschüssiger Baryt darin enthalten ist; so wie dieser durch Kohlensäure entfernt wird, lösen sie sich, oder aus den gebildeten Verbindungen des Barytes entstehen barytärmere, die in Wasser löslich sind, während die barytreicheren unlöslich waren. In solchen Fällen ist es zweckmässiger, Alkohol zum Inhalt des Kolbens zu fügen und denselben auf ein Filter zu bringen. Das Kohlehydrat oder seine Verbindung mit Baryt ist in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst, das Barytsalz des zweiten Spaltungsproductes bleibt auf dem Filter zu-

Schwefelsäure und Wasser durch einen eben so construirten Trichter zugegossen werden, um zu verhüten, dass Luft in die Flasche beim Eingiessen eintrete.

rück. Es ändert sich die Masse auf dem Filter unter solchen Umständen, wenn eine leicht oxydirbare Substanz darin enthalten ist. Allein man erhält das Kohlehydrat in der Lösung und kann nach Abdestilliren des Weingeistes und vorsichtiges Ausfällen des Barytes durch Schwefelsäure und Verdunsten der barytfreien Flüssigkeit dasselbe rein erhalten.

Da es wünschenswerth ist, bei der Behandlung mit Baryt, Proben des Materiales zu untersuchen, ob man es mit Kohlensäure oder Schwefelsäure behandeln oder mit Alkohol versetzen soll, ohne die Flüssigkeit der ganzen Masse nach mit Luft in Berührung zu bringen, so will ich hier ein Mittel vorübergehend erwähnen, mittelst dessen man sich Proben zu vorläufiger Untersuchung verschaffen kann, ohne die Flüssigkeit mit Luft in Berührung zu bringen, von welcher man diese Proben nimmt. Man verschliesst zu diesem Zwecke die Oeffnung des Glasrohres, durch welche das Wasserstoffgas und der Wasserdampf aus dem Kolben austreten und lockert den Glasstab, durch welchen der Trichter verschlossen ist, durch welchen man das Barytwasser in den Kolben gebracht hat. Durch den Druck, welchen das Gas und die Dämpfe auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Kolben ausüben, steigt diese durch den Schnabel des Trichters empor und füllt den Trichter nach herausgenommenem Glasstabe mehr und mehr. Hat man genug Flüssigkeit auf diese Art in den Trichter treten lassen, so schliesst man diesen durch den Glasstab, während man die Oeffnung der Glasröhre öffnet. Die Portion der Flüssigkeit in dem Trichter kann man nun mittelst einer Pipette abheben und zu den Voruntersuchungen verwenden.

Noch muss ich einer kleinen Vorrichtung erwähnen, welche das Austauschen des Wasserstoffgases gegen kohlen-saures Gas leicht möglich macht, ohne dass Luft in den Apparat gelangen kann. Diese



Vorrichtung besteht in einem Sporn, der aus vulcanisirtem Cautchouc gefertigt ist. Bei *a* wird diese gabelförmig verzweigte Röhre mit der rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, welche das Wasserstoffgas in den Kolben einzuführen bestimmt ist. Bei *b* ist dieses Rohr mit dem Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung gebracht, bei *c* ist es mit einem Gasometer verbunden, der Kohlensäure enthält. Man lässt aus dem Gasometer, während das Stück Rohr bei *b* mit einem Quetschhahn verschlossen ist, so lange Kohlensäure ausströmen, bis alle Luft aus der Gasleitungsröhre vertrieben ist. Die Kohlensäure geht bei *a* ins Freie, da auch das Stück bei *b* durch einen

Quetschhahn abgesperrt ist. Man schliesst nun bei *c* mit einem Quetschhahn das Rohr ab und schliesst den Hahn des Gasometers. Nun verbindet man *a* mit der Röhre im Kolben und *b* mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat und treibt die Luft im Kolben durch Wasserstoff aus. Soll nun nach der hinreichend langen Einwirkung des Barytes Kohlensäure in den Kolben geleitet werden, so schliesst man mit dem Quetschhahn bei *b*, der einstweilen geöffnet war, zu und öffnet den Quetschhahn bei *c* und lässt aus dem Gasometer Kohlensäure zuströmen.

Wenn bei der Behandlung mit Baryt eine klare Flüssigkeit erhalten wurde, versucht man, ob durch Zusatz von Alkohol die eine Barytverbindung ausgefällt werden kann, während das Kohlehydrat in der weingeisthaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Man kann oft auf diese Weise eine Trennung bewerkstelligen.

Gelingt eine Trennung auf diese Weise nicht, so leitet man Kohlensäure ein, bis aller überschüssige Baryt mit Kohlensäure gesättigt ist. In manchen Fällen wird dadurch auch die Barytverbindung des Spaltungsproductes zerlegt. Man erwärmt hierauf den Kolben sammt Inhalt bis zum Sieden des Letzteren, während man statt Kohlensäure wieder Wasserstoffgas hindurch leitet, um den gelösten doppeltkohlensauren Baryt in einfach kohlensaures Salz umzuwandeln. Man filtrirt den Inhalt des Kolbens. Auf dem Filter bleibt kohlensaurer Baryt und bisweilen das eine Spaltungsproduct, wenn dieses für sich in Wasser unlöslich ist und nur als Barytsalz in Wasser gelöst war. In der Flüssigkeit ist das Kohlehydrat, oft als Barytverbindung, also nicht durch die Kohlensäure aus der Barytverbindung abgeschieden, entweder allein oder zugleich neben dem zweiten Spaltungsproducte, welches entweder barytfrei oder als Barytsalz gelöst sein kann, enthalten. Wird die Substanz wie Ononin oder Populin u. s. w. durch Baryt in ein Barytsalz und ein gepaartes Kohlehydrat zerlegt, so hat man ein gepaartes Kohlehydrat und nicht ein abgeschiedenes Kohlehydrat in dem Filtrat. Desshalb hat man jederzeit näher zu untersuchen, ob man ein Kohlehydrat oder eine solche gepaarte Verbindung bei der Behandlung mit Baryt in der Wärme erhalten habe. Ist bei dem Erhitzen mit Baryt statt einer klaren Lösung eine feste Verbindung erhalten worden, die in der Flüssigkeit suspendirt ist oder sich in derselben abgesetzt hat, so trennt man meistens, wie oben angegeben wurde, nach Zusatz von Alkohol Niederschlag und Flüssigkeit durch ein Filter.

Hat man nicht mit Kohlensäure, sondern mit verdünnter, im Ueberschusse zugesetzter Schwefelsäure den Inhalt des Kolbens

behandelt und bringt denselben nun auf ein Filter, so hat man schwefelsauren Baryt auf dem Filter, bisweilen das an und für sich in Wasser unlösliche eine Spaltungsproduct, dem schwefelsaurem Baryt beigemengt, in der Flüssigkeit, welche durch das Filter hindurchgegangen ist, etwas freie Schwefelsäure und entweder beide oder eines der Spaltungsproducte gelöst. Durch behutsam zugesetztes Barytwasser entfernt man die Schwefelsäure. Die von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit erhitzt man in einem Destillirgefässe und untersucht das Destillat auf einen etwa vorkommenden Gehalt von einer durch Spaltung der ursprünglichen Substanz entstandenen flüchtigen Säure. Den Rückstand der Destillation untersucht man weiter, indem man Proben davon mit Zinnchlorid, Bleizucker, Bleiessig und Barytwasser versetzt. Meist gelingt es, eines der Spaltungsproducte durch eines dieser Fällungsmittel in Form einer unlöslichen Verbindung abzuscheiden, während das andere Spaltungsproduct gelöst bleibt. Der Ueberschuss des Zinn- oder Bleisalzes wird durch Schwefelwasserstoff, der Ueberschuss von Baryt durch Schwefelsäure entfernt. Bei Zinnchlorid ist nach dem Beseitigen des Schwefelzinn und Austreiben des Schwefelwasserstoffes noch die Salzsäure durch die geeigneten Mittel zu entfernen.

In einzelnen Fällen erhält man bei Anwendung von Kali- oder Natronhydrat an der Stelle des Barythydrates vollkommene Lösungen, aus denen sich nach der Spaltung der zu untersuchenden Substanz die Kali- oder Natronverbindung des einen Spaltungsproductes als unlöslich abscheidet. In solchen Fällen ist es natürlich zweckmässig, sich des Kali oder Natron statt des Barytes zu bedienen. Meist sind die sich ausscheidenden Kali- oder Natronverbindungen nur in Kali- und Natronlösung, nicht aber in reinem Wasser unlöslich. Es muss daher das Auswaschen mit diesen Laugen vorgenommen werden. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure genau gesättigt, verdampft und das zweite Spaltungsproduct durch Alkohol von dem schwefelsauren Alkali getrennt, welches in Alkohol unlöslich ist.

Es wird aus den Resultaten, die man durch die beschriebenen Versuche erhält, sich von selbst herausstellen, ob bei der Behandlung mit Säuren oder mit Baryt die Substanz unverändert geblieben ist oder nicht, oder ob sie in zwei oder mehre Producte gespalten wurde. Es ist aber der Fall möglich, dass man nach der Behandlung mit Säure oder Alkali keine zwei Spaltungsproducte auf findet, die ursprüngliche Substanz aber ebenfalls sich nicht mehr vorfindet. In diesem Falle, wo nur eine Substanz

an der Stelle der Andern bei der Einwirkung von Säure oder Alkali entsteht, ist offenbar unter Aufnahme der Elemente des Wassers oder unter Austritt von Sauerstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten, also unter Abscheidung von Wasser die ursprüngliche Substanz in einen neuen Körper umgewandelt worden. Die untersuchte Substanz hat somit nicht zur Klasse der gepaarten Verbindungen gehört.

Haben die Untersuchungsweisen, welche hier angegeben wurden, gezeigt, dass die abgeschiedenen Krystalle keinen Körper aus der Familie der organischen Basen und keine gepaarte Verbindung enthalten, die in ein Kohlehydrat und ein zweites Spaltungsproduct zerlegbar ist durch Säuren oder in eine Säure und ein gepaartes Kohlehydrat gespalten werden kann durch ein Alkali, so hat man es mit einem indifferenten Pflanzenstoffe zu thun, über dessen Natur nur eine ausführliche Untersuchung Aufschluss geben kann.

Es gibt Stoffe im Pflanzenreiche, die zu den gepaarten Verbindungen gerechnet werden müssen, die aber bei ihrer Spaltung durch Säuren oder Alkalien kein Kohlehydrat liefern, z. B. Athamantin. Da diese Körper aber durch die Einwirkung von Alkalien oder Säuren in zwei Producte zerfallen, so ist man bei den Versuchen, sie in ein Kohlehydrat und einen zweiten Körper zu zerlegen, schon mit ihrem Verhalten und ihrer Natur bekannt geworden.

Hat man die Krystalle soweit kennen gelernt, so geht man jetzt zur Untersuchung der Mutterlauge über, woraus sie sich abgeschieden hatten, die jedenfalls noch etwas von der auskrystallisirten Substanz oder den auskrystallisirten Substanzen enthalten muss, da die Abscheidung unmöglich eine totale sein kann, wenn sie durch blosses Auskrystallisiren bewerkstelligt wurde. Haben sich aber ursprünglich keine Krystalle abgeschieden, so muss der ganze amorphe Rückstand untersucht werden, der nach der Behandlung des wässerigen Decoctes mit Bleizucker und Bleiessig und Schwefelwasserstoff und Verdunsten erhalten wurde.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass man diesen Rückstand, wenn er gehörig weit eingeeengt war, mit Alkohol behandelt und so die ganze Masse in einen löslichen und unlöslichen Theil zu trennen sucht, ebenso dass man die alkoholische Lösung mit Aether behandelt, um zu sehen, ob sich dadurch ein oder mehrere Bestandtheile ausfällen lassen.

Bei der Behandlung des wässerigen Decoctes mit Thierkohle (p. 38) hat man in Erfahrung gebracht, ob in demselben Stoffe ent-

halten sind, die von der Thierkohle fixirt werden oder nicht. Haben sich solche Stoffe in dem Decocte nachweisen lassen, welche die Thierkohle zurückhält, so muss man den Gang der Untersuchung des in Rede stehenden Rückstandes des mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällt, wässerigen Decoctes durch die Anwendung der Thierkohle vereinfachen. Hat man also diesen Rückstand mit Alkohol behandelt und dadurch eine Trennung in einen in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen Theil bewerkstelligt, so wird man nach dem Verjagen des Alkohols aus dem darin unlöslichen und dem Abdestilliren des Alkohols von dem darin löslichen Theile, die beiderseitig erhaltenen Rückstände in Wasser lösen und mit Thierkohle behandeln. Hat sich bei Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung eines Theiles des Rückstandes ein Niederschlag gebildet, so wird sowohl dieser Niederschlag, nachdem er auf einem Filter gesammelt worden, als die abfiltrirte Flüssigkeit von Alkohol und Aether befreit, die Rückstände werden in Wasser gelöst und die Lösungen mit Thierkohle behandelt. Die Thierkohle wird ganz, wie oben (p. 38) angegeben wurde, mit Alkohol ausgezogen, um eine Lösung der von ihr zurückgehaltenen Stoffe zu erhalten, die nach Abdestilliren des Alkohols auf die Gegenwart von organischen Basen und gepaarten Verbindungen zu untersuchen ist, wie diess eben für die Krystalle angegeben wurde, welche sich bisweilen aus dem wässerigen Decocte nach dessen Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Schwefelwasserstoff und Eindampfen absetzen. Da weder alle Farbstoffe, noch alle Bitterstoffe und organischen Basen von Thierkohle zurückgehalten werden, wenn ihre Lösungen in Wasser mit derselben in Berührung gebracht wurden, so kann oft durch Kohle eine Trennung von zwei Farbstoffen, zwei Basen oder Bitterstoffen u. s. w. erzielt werden, die auf eine andere Weise nur schwierig vollkommen ausführbar gewesen wäre.

Die weitere Prüfung auf die Gegenwart von organischen Basen, spaltbaren Verbindungen, wie gepaarten Kohlenhydraten oder andern indifferenten, organischen Stoffen wird nun bei dem aus der Thierkohle ausgezogenem Theile, dem in Alkohol und Aether löslichen und dem in Alkohol löslichen, in Aether aber unlöslichen Theile des Rückstandes des wässerigen Decoctes ebenso vorgenommen, wie oben bei der Untersuchung der Krystalle angegeben wurde, die sich aus dem wässerigen Decocte nach der Behandlung mit neutralem und basischem, essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Flüssigkeit abgesetzt haben konnten.

In den meisten Pflanzentheilen ist Zucker enthalten, der bei dem Auskochen mit Wasser in das wässerige Decoct übergeht. Er

wird weder von Bleizucker, noch von Bleiessig gefällt und bleibt daher in der Flüssigkeit gelöst, die von diesen Niederschlägen abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und durch Verdunsten eingeengt wurde. Da dieser Rückstand stets Essigsäure in ziemlicher Menge enthält, die von der Anwendung essigsaurer Salze her stammt, so krystallisirt niemals Zucker heraus. Ich habe wenigstens nie auf diesem Wege Zuckerkrystalle erhalten. Bei der Behandlung dieses Rückstandes mit Alkohol löst sich der Zucker in dem Alkohol auf und die Essigsäure geht gleichfalls in die alkoholische Lösung über. Auf Zusatz von viel Aether scheidet sich der Zucker aus der essigsäurehaltigen, alkoholischen Lösung als schwere, terpenartige Schichte am Boden des Gefässes und an den Wänden als klebender Ueberzug ab. Allein mit dem Zucker können unter Umständen noch andere Körper gefällt werden. Man löst desshalb in Alkohol den unreinen Zucker auf und versetzt mit starker Kalilauge. Die Zuckerverbindung des Kali scheidet sich ab, die meisten Substanzen bleiben in dem kalihaltigen Alkohol gelöst. Ob Rohrzucker oder Traubenzucker in dem wässerigen Decoct enthalten gewesen sei, erfährt man aber bei dieser Verfahrungsweise nicht. Dieses wird sich bei der Behandlung des wässerigen Decoctes überhaupt weniger leicht ermitteln lassen, als bei der Untersuchung des weingeistigen Auszuges des zu untersuchenden Materiales. Hierüber wird weiter unten die Rede sein.

Zu bemerken ist hier nur, dass die organischen Basen oder deren essigsäure Salze, so wie die gepaarten Kohlehydrate beinahe immer von dem Alkohol aus dem Rückstande ausgezogen werden, welcher aus dem wässerigen Decocte durch Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Schwefelwasserstoff erhalten wurde, so dass in dem durch Alkohol nicht aufgelösten Antheile nur ausnahmsweise sich derlei Körper vorfinden werden. Dagegen werden derlei Substanzen nicht selten durch Aether aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und dann in der Mehrzahl der Fälle mit Zucker zugleich niedergeschlagen.

Sehr häufig ist in dem alkoholischen Auszuge des in Rede stehenden Rückstandes des wässerigen Decoctes ein Körper enthalten, der durch Aether nicht ausgefällt wird, da er in einem Gemisch von Aether und Alkohol löslich ist. Seine Gegenwart gibt sich leicht zu erkennen, wenn man den Rückstand, welcher nach dem Verjagen des Aethers und Alkohols bleibt mit mässig verdünnter Salzsäure erhitzt. Unter Trübwerden der Flüssigkeit, wenn wenig von diesem Körper vorhanden ist, unter Ausscheidung von Oeltröpfchen auf der Ober-

fläche der sauren Flüssigkeit und Abscheidung von Harzflocken, wenn er in grösserer Menge auftritt, verbreitet sich ein eigenthümlicher Geruch nach einem dabei entstehenden ätherischen Oele. Ich habe diese Substanz in Pflanzen der verschiedensten Familien angetroffen, so dass man sie zu den sehr verbreiteten Bestandtheilen des Pflanzenreiches zählen kann, obwohl sie nicht in allen Pflanzen vorkommt. Diese Substanz ist das von Herrn *Kawalier* in dem *Pinus sylvestris* gefundene, von ihm analysirte und *Pinipikrin* genannte, gepaarte Kohlehydrat, das durch Salzsäure in Zucker und ein ätherisches Oel zerfällt, von dem ein grosser Theil bei der Abscheidung sich verharzt.

Da die Niederschläge, welche Bleizucker und Bleiessig in dem wässerigen Decocte des zu untersuchenden Materiales hervorbringen, nicht absolut unlöslich in Wasser sind, so ist es begreiflich, dass stets nach Entfernung des Blei durch Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit und durch Einengen derselben ein Rückstand erhalten wird, die von denjenigen Substanzen kleine Mengen enthalten, welche der Hauptmasse nach durch die erwähnten Bleisalze ausgefällt wurden, so zwar, dass durch Zusatz von etwas Bleiessig stets etwas, wenn auch nicht sehr viel von einem Niederschlage in diesem Rückstande entsteht. Wenn diese kleinen Mengen gelöster Substanzen der Abscheidung der übrigen Materien besonders hinderlich sind, müssen sie durch etwas Bleiessig hinweggeschafft werden, worauf man das Blei durch Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate entfernt.

Man findet oft angegeben bei Analysen, dass der Zuckergehalt des wässerigen Decoctes, der häufig sehr störend bei der Untersuchung der übrigen Bestandtheile auftritt, durch Gährung mit Hülfe von Hefe zerstört werden müsse.

Ein Wegschaffen des Zuckers auf diesem Wege kann aber nur zu leicht zu Täuschungen Veranlassung geben. Wenn auch keine Bestandtheile vorhanden sind, die in Berührung mit Hefe eine Spaltung erleiden, so können doch Bestandtheile durch die Hefe und den gährenden Zucker zerlegt werden. Lange ist es schon bekannt, dass der Harnstoff, der durch Hefe nicht zerlegt wird, sich in Kohlensäure und Ammoniak spaltet, wenn er in einer Zuckerlösung sich befindet, die durch Hefe in Gährung versetzt wird. Auch andere Substanzen können sich in ähnlicher Weise zerlegen, wenn sie in einer gährenden Zuckerlösung enthalten sind, wesshalb diese Zerstörung des Zuckers durch Gährung nur eben zur Isolirung eines oder mehrer Bestandtheile zu Hülfe genommen werden darf, wenn

man bereits ermittelt hat, dass keiner der Bestandtheile bei diesem Verfahren eine Spaltung oder Veränderung erleidet.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizuckerlösung in dem wässerigen Decocte erhalten wurde, enthält wohl nie eine organische Base, dagegen kann ein oder der andere Bestandtheil, welcher mit dem Bleioxyd eine unlösliche Verbindung eingeht, eine gepaarte Verbindung sein. Es wird daher bei der Untersuchung der Fractionen, welche aus diesem Niederschlage nach dem p. 40 beschriebenen Verfahren dargestellt wurden, darauf Rücksicht zu nehmen und das Verfahren mit Salzsäure und Baryt (oder Kali oder Natron), wie es angegeben wurde p. 52 und 57, in Anwendung zu bringen sein.

Wird ganz so, wie es von dem Rückstande angegeben wurde, der aus dem wässerigen, mit Bleizucker, Bleiessig und Schwefelwasserstoff behandeltem Decocte erhalten worden ist, mit dem Rückstande verfahren, der bleibt, wenn das wässerige Decoct vor der Behandlung mit den Bleisalzen durch Thierkohle filtrirt worden war so wie mit dem Rückstande, welcher nach Ausfällen des wässerigen Decoctes mit Alaun und Ammoniak, Verdampfen, Ausziehen mit Alkohol und Abdestilliren des Alkohols zurückbleibt, so hat man an diesen drei Untersuchungen eine gegenseitige Controle der Richtigkeit der erhaltenen Resultate bei jeder einzelnen dieser Untersuchungen, man wird kaum einen Bestandtheil übersehen können und über die Natur der einzelnen Bestandtheile Aufschluss erhalten.

II. Untersuchung des kalt bereiteten, wässerigen Infusums.

Diese Flüssigkeit, bereitet auf die p. 18 angegebene Weise, wird in mehre Theile getheilt.

Der erste Theil wird in einer Proberöhre in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht und das Wasser in diesem langsam erwärmt. Man beobachtet auf einem Thermometer, den man in die Proberöhre steckt, die Temperatur. Bei einer bestimmten Temperatur wird eine Coagulirung des einen oder des andern Bestandtheiles eintreten. So wie man die Ausscheidung einer coagulirten Substanz bemerkt, entfernt man die Lampe unter dem Becherglase oder hebt dieses von dem Sandbade ab, worauf man es gestellt hatte, um die Erwärmung vorzunehmen. Dadurch bezweckt man, dass die Temperatur der Flüssigkeit in der Proberöhre nicht mehr steigt,

sondern einige Zeit dieselbe bleibt oder vielmehr sehr langsam sinkt. Man trennt das Coagulum, nachdem die Flüssigkeit ausgekühlt ist, durch ein Filter von der Flüssigkeit. Um das Filtriren zu beschleunigen, ist es besser, eine Anzahl kleiner Trichter, statt einem grösseren zu nehmen, da die Poren der Filter sich schnell durch derlei coagulirte Materien verstopfen und die Filtration dann äusserst langsam vor sich geht.

Das Filtrat wird wieder behandelt wie die ursprüngliche Flüssigkeit, nur lässt man die Temperatur bei dieser zweiten Behandlung schneller steigen bis zu dem Punkte, wo die Ausscheidung stattfand, und dann langsam höher werden. Oft scheidet die einige Grade weiter erhitzte Flüssigkeit von Neuem ein Coagulum ab, das ebenfalls auf Filtern gesammelt wird. Das Filtrat wird abermals erwärmt, um zu sehen, ob bei noch höherer Temperatur ein drittes Coagulum zum Vorschein kömmt. Da nicht alle coagulirbaren Substanzen bei demselben Temperaturgrade ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, lassen sich mehre dieser Körper, wenn sie gleichzeitig in einem wässerigen Auszuge vorkommen, von einander scheiden.

Der zweite Theil der Flüssigkeit wird mit Essigsäure versetzt, um zu sehen, ob dadurch ein Niederschlag erfolgt. Entsteht ein Niederschlag, so wird er auf Filtern gesammelt, deren man mehre kleine statt einem grösseren benützt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird nun erhitzt, wodurch meist ein Coagulum gebildet wird. Die durch etwas Essigsäure gefällte Substanz wird untersucht, ob sie ganz oder theilweise in Essigsäure, die man im Ueberschusse zusetzt, löslich sei oder nicht. Auch hiedurch lässt sich bisweilen eine Trennung mehrer dieser Substanzen bewerkstelligen..

Der dritte Theil endlich wird mit Weingeist versetzt und beobachtet, ob ein Niederschlag erfolgt, der wohl in allen Fällen, wenigstens in geringer Menge, dadurch zum Vorscheine gebracht werden wird. Der auf einem Filter gesammelte, mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird mit Wasser übergossen, wobei nur in seltenen Fällen eine vollkommene Lösung erfolgen wird. Die erhaltene, filtrirte, wässerige Lösung wird erhitzt, wobei oft ein bedeutendes Coagulum abgeschieden werden wird.

III. Untersuchung des durch angesäuertes Wasser erhaltenen Auszuges.

Wie schon angegeben wurde (p. 18), wird dieser Auszug nur dazu benützt, um einige organische Säuren darin aufzusuchen, die in

Wasser zwar löslich, in dem zu untersuchenden Materiale aber in Form von Verbindungen, meist als Kalksalze, enthalten sind, die sich weder in reinem Wasser, noch in Weingeist lösen, so wie um die Gegenwart organischer Basen nachzuweisen. Enthält z. B. ein Pflanzentheil, wie diess sehr häufig der Fall ist, oxalsauren Kalk, so wird weder in dem wässerigen Decocte noch in dem Weingeistauszuge die Oxalsäure gefunden werden, da oxalsaurer Kalk in Wasser und Weingeist gleich unlöslich ist. Durch Zersetzung mittelst der Schwefelsäure, die wir dem Wasser zusetzen, erhalten wir aus dem in Wasser unlöslichen Salze so viel Oxalsäure im freien Zustande, dass wir sie in der Flüssigkeit nachweisen können.

Zu der weiteren Untersuchung befreit man den sauren Auszug von der zugesetzten Menge der Schwefelsäure durch kohlsauren Baryt, den man in kleinen Mengen zusetzt. Dadurch entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dem mehr oder weniger von Verbindungen organischer Substanzen beigemischt oder der mit ausgefällten organischen Basen vermischt sein kann, wenn deren in der sauren Lösung vorhanden waren und eine derselben oder auch mehrere in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich sind. Der Niederschlag wird zu diesem Zwecke auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird mit starkem Weingeist ausgekocht und die weingeistige Lösung durch ein Filter von dem ungelösten Antheile getrennt. Man versucht, ob der Weingeist etwas von organischen Basen gelöst hat oder nicht. Der mit Weingeist ausgekochte Barytniederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, um schwefelsauren Baryt zu erzeugen, der durch ein Filter entfernt wird und eine Lösung der Substanzen zu erhalten, die an den Baryt gebunden waren. Da Kalk- und Barytsalze gewöhnlich sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, so erhält man bei diesem Verfahren meist diejenigen Verbindungen in Lösung, deren Kalksalze als unlöslich in Wasser und Weingeist aus dem zu untersuchenden Materiale durch diese Flüssigkeiten nicht ausgezogen werden konnten. Die Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Baryt, überschüssigem, kohlsaurem Baryt und organischen Barytverbindungen und allenfalls ausgefällten, organischen Basen abfiltrirt wurde, wird hierauf mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, wodurch schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, wenn sich lösliche Barytsalze gebildet hatten und in der Flüssigkeit enthalten waren, so wie manche Verbindungen von Kupferoxyd mit organischen Substanzen. Man filtrirt von dem Niederschlage ab, wäscht ihn mit Wasser und zersetzt ihn unter Wasser durch Schwefel-

wasserstoff, filtrirt den unzersetzten, schwefelsauren Baryt und das Schwefelkupfer ab und erhält so eine wässerige Lösung der organischen Substanzen, die an Kupferoxyd gebunden waren. Die von dem schwefelsauren Baryt und den Kupfersalzen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und von dem Schwefelkupfer durch ein Filter getrennt. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes in einem Kolben oder einer tubulirten Retorte im Wasserbade erwärmt, während man einen Strom von Kohlensäuregas hindurch leitet. Man versetzt die Flüssigkeit hierauf mit Bleiessig, so lange dadurch ein Niederschlag erfolgt. Dadurch werden alle durch das Kupferoxydsalz nicht ausgefällten Säuren mit seltenen Ausnahmen niedergeschlagen werden. Man hat den Niederschlag, nachdem er auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen worden ist, mit Alkohol auszukochen, um allenfalls mit den Bleioxydverbindungen zugleich niedergefallene Basen auszuziehen. Es können natürlich mit diesen zugleich auch einige Bleisalze gelöst werden. Man destillirt den Weingeist von der Flüssigkeit ab, welche man durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit hat und sucht die Basen in der wässerigen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abgelaufen ist, den basisch essigsaures Bleioxyd erzeugte, wird die organischen Basen in der Mehrzahl der Fälle enthalten. Die Basen können also darin, von den meisten andern Körpern getrennt, leicht aufgefunden werden. Man verwendet einen Theil dieser Flüssigkeit zur Aufsuchung von flüchtigen Basen, einen andern Theil zur Auffindung der nicht in Wasser überdestillirbaren Basen, wobei man die Vorschriften befolgt, welche darüber (p. 29, 35 und 49) bei der Untersuchung des wässerigen Decoctes gegeben wurden.

Die saure Flüssigkeit, welche man erhalten hat durch Digeriren des Barytsalzgemenges mit Schwefelsäure in verdünntem Zustande wird vermittelst fractionirter Fällung auf die darin enthaltenen Säuren benützt. Man wendet zur fractionirten Fällung essigsauren Baryt an, der in diesem Falle bessere Resultate gibt, als das essigsaure Bleioxyd.

Flüchtige Basen sowie nicht flüchtige können zwar auf kürzere Weise aus dem sauren Auszuge abgeschieden werden, erstere durch Vermischen desselben mit überschüssiger Kalilösung und Destillation, letztere durch Galläpfelauszug und dergleichen Fällungsmittel, allein man läuft dabei stets Gefahr einen oder den andern Bestandtheil zu übersehen, wesshalb der hier angegebene, umständlichere Gang der Analyse vorzuziehen ist.

IV. Untersuchung des durch ammoniakalisches Wasser erhaltenen Auszuges.

Dieser Auszug wird, wie schon erwähnt wurde (p. 19) mit verdünnter Salzsäure versetzt und ein etwa entstehender Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit heissem Weingeist behandelt, um zu beobachten, ob sich ein Theil desselben oder der ganze Niederschlag in Weingeist löst oder nicht. Meist bleibt ein grösserer Theil zurück, der aus eiweissartigen Körpern besteht, welche in coagulirtem Zustande vorhanden waren oder wie Legumin in freiem Zustande in Wasser und Weingeist gleich unlöslich sind, mit Ammoniak aber in Wasser lösliche Verbindungen geben. Sie werden durch Salzsäure aus ihrer Lösung gefällt und bleiben bei der Behandlung mit Weingeist ungelöst. Unter den durch Ammoniak ausgezogenen, durch Salzsäure gefällten Körpern, und zwar in dem in Weingeist auflöslichen Theile des so erhaltenen Gemenges befinden sich oft Substanzen, welche auch durch Weingeist aus dem zu untersuchenden Materiale ausgezogen werden, da sie zwar nicht in reinem, aber in ammoniakalischem Wasser so löslich sind, wie in Weingeist, z. B. Chinovsäure u. dgl. mehr. Man erhält oft derlei Körper leichter rein aus diesem ammoniakalischen Auszuge, als aus dem Weingeistauszuge des Materiales, in welchem sie von vielen andern Stoffen begleitet sind, während hier viele dieser Materien durch das vorhergehende Auskochen mit reinem Wasser grösstentheils entfernt wurden, somit die Reindarstellung nicht erschweren können. Oefters geschieht es, dass Verbindungen von Substanzen mit Kalk oder Bittererde in Wasser und Weingeist eben so unlöslich sind, als in ammoniakalischem Wasser. Ist die an Kalk und Magnesia gebundene organische Substanz in saurem Wasser unlöslich, so erhält man sie nur auf folgende Art aus dem Materiale. Man nimmt einen Theil des mit Wasser ausgekochten Materiales, zieht ihn mit salzsäurehaltigem Wasser aus, wodurch die in Rede stehenden Kalk- und Magnesia-Verbindungen zerlegt und Kalk und Bittererde als Chlorverbindungen gelöst und weggeschafft werden, entfernt durch Waschen mit reinem Wasser alles Lösliche und zieht nun erst das Material mit ammoniakalischem Wasser aus, welches nun die frei gewordene, organische Substanz löst, die als Kalk- oder Magnesia-Verbindung unlöslich war und sie nach Zusatz von Salzsäure als unlöslich in Wasser fallen lässt. Durch Auskochen des

Materialen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, nachdem es durch Weingeist bereits erschöpft ist, lassen sich diese Körper ebenfalls erhalten, aber man kömmt in Gefahr, durch die Wirkung der Säure in der Wärme Veränderungen herbeizuführen in der Substanz, welche man zu isoliren Willens ist.

V. Untersuchung des weingeistigen Auszuges oder Decoctes.

a. Ausscheidungen aus dem weingeistigen Auszuge oder Decocte.

Aus dem weingeistigen Auszuge des zu untersuchenden Materiales setzen sich, wenn der Auszug mit heissem Weingeist dargestellt wurde, bisweilen schon beim Erkalten, oder auch erst nachdem ein Theil des Alkoholes durch Destillation entfernt wurde, Körper ab, die einer näheren Untersuchung unterzogen werden müssen. Bei einem kalt bereiteten Infusum kommen derlei Absätze gewöhnlich nach dem Abdestilliren des Weingeistes, aber meist in geringerer Menge zum Vorschein. Harze, Wachsarten, Fette, mitunter auch eigenthümliche Stoffe, die keiner dieser Körperclassen angehören, wie z. B. Saponin, sind in diesen Absätzen enthalten, welche oft dunkelgrün gefärbt erscheinen, wie der weingeistige Auszug selbst, wenn chlorophyllhaltige Pflanzentheile mit Weingeist ausgezogen werden. Vermuthlich liesse sich durch die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes die theilweise Trennung und somit eine Erleichterung der weiteren Arbeit erzielen. Bis jetzt liegen über die Anwendbarkeit dieser Flüssigkeit, die zuerst von *Lampadius* zu derlei Trennungen angewendet wurde, leider so wenige Daten vor, dass ich nicht in der Lage bin, über dieses Mittel nähere Angaben in Bezug seiner Anwendung zur Behandlung der in Rede stehenden Gemenge zu machen. So viel ist gewiss, dass die Analyse dieser Gemische oft zu den schwierigsten Aufgaben gehört. Da sich, wenigstens in erwärmten Aether alle Fette auflösen, so wie die Wachsarten, aber von den Harzen nur einige, aber nicht alle, so ist es zweckmässig, durch Aether eine Trennung in einen darin löslichen und in einen darin unlöslichen Theil zu bewerkstelligen und beide Portionen nach dem Abdestilliren des Aethers für sich weiter zu untersuchen, vorausgesetzt, dass nicht die ganze Masse in Aether löslich ist, was oft genug vorkömmt. Manche Körper in solchen Gemengen sind in heissem, oder siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol dagegen schwer löslich, z. B. manche Wachsarten. Es kann durch Lösen des Gemenges in der kleinsten Menge siedenden-

den Weingeistes und Abkühlen der Lösung eine theilweise, wenn auch nicht exacte Trennung bewerkstelligt werden. Auf eine Methode diese Gemische zu trennen in ihre Bestandtheile komme ich sogleich zurück. Hier muss ich nun bemerken, dass Fette, wenn sie in grösserer Menge auftreten, wie z. B. in den stärkeärmeren Samen, oder in manchen Wurzelknollen selten von Harzen in bedeutenderer Menge begleitet werden, und umgekehrt, harzreiche Blätter, Holzarten, Blüthen u. s. w. selten mehr als Spuren von einem Fette enthalten, so dass man es entweder vorherrschend mit einem Gemenge von Fetten oder von Harzen zu thun hat, wenigstens in der Mehrheit der Fälle. Dagegen kommen mit den Harzen zugleich häufig wachsartige Substanzen vor. Es ist schon angegeben worden, dass fettreiche Pflanzensubstanzen, meist durch Pressen von der grösseren Menge der Fette befreit und die nöthigen Mengen Fett zur Untersuchung desselben in einem beinahe reinen Zustande gewonnen werden können. Dass aber fetthaltige Materialien, welche durch Pressen nicht fettärmer gemacht werden können, so wie die Pressrückstände der andern mit kaltem Weingeist von grösserem Wassergehalte ausgezogen werden sollen, um möglichst fettarme, weingeistige Auszüge zu erhalten, wurde ebenfalls (p. 20) erörtert.

Ich habe daher die Mittel anzugeben, wie man ein Gemenge von Harzen, das wachsartige Körper enthält und wie man ein Gemenge von Fetten zu behandeln hat, um die einzelnen Bestandtheile dieser Gemische kennen zu lernen. Das Gemenge von Harzen, welches wachsartige Stoffe beigemengt enthält, wird, ehe man es zur Untersuchung verwendet, einigen vorläufigen Versuchen unterworfen, wozu man nur kleine Quantitäten des Gemenges nimmt. Eine solche Probe des Harzgemenges wird in einer Reibschale mit Wasser übergossen, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt wurde und die Harzmasse durch Kneten mittelst des Pistilles mit der alkalischen Flüssigkeit in möglichst innige Berührung gebracht. Viele Harze besitzen den Charakter schwacher Säuren. Diese Harze lösen sich in Ammoniak haltendem Wasser auf, während die indifferenten Harze bei dieser Behandlung ungelöst bleiben. Durch Filtration können die ungelöst gebliebenen Substanzen von der Lösung getrennt und aus diesen die gelösten Körper durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefällt werden. Dadurch ist denn die Harzmasse in zwei Theile getheilt worden. Eine zweite Probe des Harzgemenges wird, wenn sich auf die eben erwähnte Weise keine Trennung bewirken liess, in Weingeist aufgelöst. Hat sich aber eine Trennung bewirken lassen, so wird der in Ammoniak lösliche Theil in Weingeist gelöst. Die

weingeistigen Lösungen werden mit essigsaurer Kupferoxydlösung versetzt, wodurch manche Harze gefällt werden, andere nicht. Bei einer dritten Probe versucht man durch Behandlung mit Aether eine Trennung zu bewerkstelligen. Der Behandlung mit Aether unterwirft man auch die beiden Harzportionen, die man durch Ammoniakhaltiges Wasser von einander geschieden hatte, um eine weitere Trennung zu erzielen. Eine vierte, grössere Menge des Harzgemisches behandelt man in folgender Weise: Man löst das Gemisch in Weingeist auf und fällt die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlage durch ein Filter getrennt und dieser auf dem Filter mit Weingeist gewaschen. Man vertheilt den gewaschenen Niederschlag in Weingeist und leitet einen Strom Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, welche man durch Umgeben des Gefässes, worin sie sich befindet, mit heissem Wasser fort heiss erhält. Man filtrirt auf einem Wasserbadtrichter nach vollendeter Zersetzung die Lösung heiss von dem Schwefelblei ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich die Substanz grösstentheils ab, welche früher an Blei gebunden war. Ein Theil bleibt oft gelöst und wird durch Verdunsten des Weingeistes gewonnen. Man erhält oft auf diese Weise krystallisirte, wachsartige Verbindungen von den Harzen getrennt beim Erkalten, während bisweilen ein oder das andere Harz, wiewohl selten in der Flüssigkeit gelöst bleibt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt wurde, den weingeistige Bleizuckerlösung in der weingeistigen Lösung des Harzgemenges erzeugt hatte, wird mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Man entfernt dadurch sowohl das Blei aus der Flüssigkeit, als das Chlorophyll, wenn solches vorhanden war. Das Schwefelblei wird durch ein Filter entfernt, der Weingeist der Lösung durch Destillation, wobei sich die Harze ausscheiden. Zur Vermeidung jeder Veränderung durch die Wärme wird die Destillation im Wasserbade vorgenommen. Die dabei erhaltenen Harze werden mit schwacher, wässriger Kalilauge übergossen und der sich lösende Theil von dem Ungelösten getrennt. Die Lösung wird mit einer Lösung von Chlorcalcium in Wasser vermischt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gewaschen und dann bei gelinder Wärme oder im Vacuo getrocknet. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, wobei häufig ein Niederschlag zum Vorschein kömmt, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen und hierauf in Kalkwasser gelöst wird. Man leitet in die Lösung einen Strom Kohlensäuregas, wodurch oft eine Fällung eintritt von organischer

Substanz, die durch die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Kalk abgeschieden wurde. Da sie mit kohlensaurem Kalk verunreinigt ist, zieht man diesen durch verdünnte Salzsäure aus oder trennt die organische Substanz durch Alkohol von dem Kalksalz. Die von dem kohlensauren Kalk und der organischen Substanz abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zur Zerlegung des vorhandenen doppelt kohlensauren Kalkes, filtrirt und fügt dem erkalteten Filtrate verdünnte Salzsäure hinzu, worauf ein Niederschlag von organischer Substanz erfolgt, die als stärkere Säure nicht durch die Kohlensäure von dem Kalke getrennt worden war. Das Kalksalz, welches man durch Fällen der Lösung, die man mittelst Kali erhalten hatte, durch Chlorcalcium bereitete, wird, nachdem es getrocknet worden, mit Aether behandelt, der meist einen Theil davon löst und nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade das Gelöste zurücklässt. Der in Aether ungelöst gebliebene Theil wird mit Alkohol behandelt, der bisweilen ebenfalls einen kleinen Theil löst. Was endlich als unlöslich in Aether und Alkohol geblieben ist, wird mit verdünnter Salzsäure, ohne Anwendung von Wärme zur Entfernung des Kalkes behandelt.

Man wird sich bei den einzelnen Proben davon zu überzeugen Gelegenheit haben, welche Behandlungsweise den Vorzug vor den übrigen Trennungsweisen besitzt und die ganze Masse des Harzgemenges entsprechend behandeln.

Hat man es mit einem Gemenge von Fetten zu thun, das man entweder durch Pressen zwischen kalten oder erwärmten Platten gewonnen hat, oder durch Ausziehen des Materiales mit heissem Weingeist und Abdestilliren des Weingeistes und Filtriren des wässerigen Rückstandes durch ein befeuchtetes Filter, wobei das Fett zurückbleibt, so verfährt man damit in folgender Weise.

Man verseift eine Probe des Fettes mit Kalilösung in einer Schale, zersetzt durch hinreichend verdünnte Schwefelsäure die Seifenlösung und trennt durch eine Pipette oder einen kleinen Heber die aufschwimmende Fettmasse von der wässerigen Flüssigkeit, gibt diese in einen Kolben oder eine Retorte und unterwirft sie der Destillation, nachdem man einen Kühlapparat mit dem Destillirgefässe verbunden und eine Vorlage angelegt hat. Man prüft das Destillat, welches man erhalten hat, nachdem beiläufig zwei Dritttheile der Flüssigkeit übergegangen sind und die Destillation unterbrochen wurde, ob es sauer reagirt oder nicht, ob es klar oder trübe ist, ob Oeltropfen sich daraus abgeschieden haben,

ob es einen Geruch besitzt oder keinen. Wenn das Destillat nur Spuren einer sauren Reaction zeigt, beinahe geruchlos, völlig klar ist und keine Oeltropfen auf demselben schwimmen, so sind keine Glycerilverbindungen der flüchtigen fetten Säuren in einiger Menge zugegen; im Gegentheil sind sie vorhanden, wenn das Destillat stark sauer reagiert, sich darauf Oeltröpfchen abgeschieden haben oder dasselbe wenigstens trüb und opalisirend machen und ein starker Geruch bemerkbar ist. Sind keine flüchtigen, fetten Säuren zugegen, so wird die Hauptmasse des Fettgemenges mit Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Kochsalz versetzt und so die gebildete Seife abgeschieden. Die Seife wird nach einiger Zeit von der wässerigen Flüssigkeit abgehoben und in Wasser mit Hülfe der Wärme gelöst. Die Lösung wird von neuem ausgesalzen und dieses Lösen und Aussalzen überhaupt so oft wiederholt, bis die wässerige, salzhaltige Flüssigkeit keine fremden Substanzen mehr aufnimmt. In der ersten Lauge, aus welcher durch Kochsalz die Seife abgeschieden wurde, hat man die Hauptmenge des Glycerin enthalten. Die Seife, welche durch öfteres Lösen und Aussalzen gereinigt wurde, wird nun in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt, wodurch ein Niederschlag entsteht, der ein Gemenge von Bleiverbindungen ist, bestehend aus den Bleisalzen der verschiedenen fetten Säuren. Diese Gemenge von Bleisalzen wird, nachdem es mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, mit Aether behandelt, wodurch die Bleiverbindungen der flüssigen, fetten Säuren, nicht aber die der festen, fetten Säuren gelöst werden, nach dem Auswaschen mit Aether zerlegt, was entweder durch Behandlung derselben mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Weingeist, oder durch Behandlung mit Weingeist und Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt werden kann. Die vom Blei befreiten, in Weingeist gelösten, fetten Säuren werden, nachdem der Weingeist zum grössten Theile abdestillirt ist, mit einer Lösung von kohlsaurem Kali versetzt, so lange dadurch ein Aufbrausen entsteht und nun der Weingeist völlig durch Erwärmen verjagt. Man setzt nun noch etwas Aetzkalilösung hinzu und kocht, um kleine Mengen der Aether der fetten Säuren, die sich bei der Zersetzung der Bleisalze durch schwefel- oder salzsäurehaltigen Weingeist gebildet und beim Abdestilliren des Weingeistes nicht gänzlich verflüchtigt hatten, zu zersetzen, und die darin enthaltenen, fetten Säuren an Kali zu binden. Man entfernt das überschüssige Alkali durch Aussalzen der Seife und löst diese in Wasser auf. Diese Lösung der Kalisalze mehrerer fetten Säuren wird nun fractionirt mit essigsaurer Magnesia,

essigsaurem Baryt oder essigsaurem Bleioxyd nach der Methode von *Heintz* ausgefällt, indem man die Hälfte einer Lösung eines dieser Salze hinzufügt, die eben hingereicht hätte, die ganze Menge der fetten Säuren auszufällen. Man filtrirt von dem Niederschlage ab und wäscht ihn aus. Diesem Filtrate setzt man die zweite Hälfte der Lösung eines der genannten, essigsauren Salze zu und vollendet so die Ausfällung. Die beiden Portionen der Fällung werden nun zersetzt und jede Fraction der fetten Säuren in Form von Ammoniaksalzen in Lösung gebracht und diese Lösung wieder in zwei Theilen durch die genannten essigsauren Salze gefällt. Man fährt mit dieser Trennung so lange fort, bis man in den einzelnen Portionen nur eine fette Säure an Bleioxyd, Baryt oder Magnesia gebunden hat. Man erfährt, ob man die Trennung bis zu diesem Punkte gebracht habe dadurch, dass man eine Portion des Bleisalzes, Magnesia- oder Barytsalzes zerlegt, die fette Säure oder die fetten Säuren in ein Silbersalz umwandelt und das Atomgewicht durch Erhitzen des Silbersalzes bestimmt. Man zersetzt dann die Hauptmenge des Blei-, Magnesia- oder Barytsalzes, wovon man eine Probe zur Darstellung eines Silbersalzes behufs der Atomgewichtsbestimmung genommen hatte, verwandelt die freigewordene Säure in ein Ammoniaksalz und fällt sie fractionirt aus. Man bestimmt nun, nachdem aus der ersten und zweiten Hälfte ein Silbersalz dargestellt wurde, das Atomgewicht der organischen Substanz in beiden Silbersalzen. Ist das Atomgewicht der organischen Substanz beider Salze dasselbe, und gleich dem Atomgewichte des zuerst untersuchten Silbersalzes, so ist die Trennung in dieser untersuchten Fraction eine vollkommene gewesen.

Sind in den Fetten nicht nur Glycerylverbindungen der nicht flüchtigen fetten Säuren sondern auch der flüchtigen enthalten, so modificirt man das Verfahren in folgender Weise: Man nimmt die Verseifung in einer Destillirblase vor, versetzt die Seifenlösung darin mit einem Ueberschuss einer Lösung von Weinsäure und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, nachdem der Helm aufgesetzt und für gute Abkühlung Sorge getragen wurde. In dem Destillate sind dann die flüchtigen, in dem Inhalt der Destillirblase die nicht flüchtigen, fetten Säuren enthalten. Das Destillat wird durch theilweises Binden an eine Base und Destilliren so fractionirt, wie dieses bei der Untersuchung des wässerigen Destillates beschrieben wurde (p. 34), welches man beim Auskochen des zu untersuchenden Materiales mit Wasser erhält. Die nicht flüchtigen, theils festen, theils flüssigen, fetten Säuren, werden gerade so behandelt, als ob sie aus dem Fettgemenge allein

durch Verseifung erhalten worden wären, was oben ausführlicher besprochen wurde.

Die flüssigen, fetten Säuren, welche nach der oben angegebenen Behandlung der Bleisalze fetter Säuren mit Aether, als aetherische Lösung ihrer Bleisalze erhalten werden, können ebenfalls Gemenge mehrerer flüssiger, fetten Säuren sein. Sie müssen nach Verjagen des Aethers von dem Blei getrennt und gerade so durch fractionirte Fällung von einander geschieden werden, wie dieses für die festen, fetten Säuren angegeben wurde.

Seit man entdeckte, dass nicht nur fette Säuren, sondern auch Benzoësäure als Glycerylverbindung in einem Fettgemenge enthalten sein könne, ist es nicht mehr unwahrscheinlich, dass in manchen Fetten sich die Glycerylverbindungen anderer Säuren neben denen der eigentlichen, fetten Säuren finden lassen werden, wenn man nur darauf seine Aufmerksamkeit richtet.

Um sich zu überzeugen, ob derlei **andere Säuren neben den fetten Säuren** in dem Gemenge von Fetten **als Glycerylverbindungen** enthalten seien oder nicht, wird die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn das Fett verseift und die Seife durch Kochsalz ausgeschieden wird, filtrirt und im Wasserbade verdunstet, bis sie auf ein bedeutend kleineres Volumen eingengt ist. Glycerin und Kochsalz sind in diesem Rückstande jedenfalls enthalten, nebenbei freies und kohlensauer gewordenes Kali und kleine Mengen von gelöster Seife. War in dem Fett ausserdem die Glycerylverbindung von Benzoësäure oder einer anderen Säure enthalten, so ist das Kalisalz dieser Säure ebenfalls in dieser Flüssigkeit gelöst. Man theilt den Rückstand, den man durch Eindampfen erhalten hat in zwei Theile. Den ersten Theil versetzt man mit einer Lösung von Chlorcalcium, wodurch etwas kohlensaurer Kalk niederfällt, sowie die Verbindungen kleiner Mengen der fetten Säuren mit Kalk, die in Wasser unlöslich sind, sich abscheiden. Entweder fällt das Kalksalz der Säure, welche ausser den fetten Säuren zugegen ist, als unlöslich nieder, oder es bleibt gelöst. Bleibt es gelöst, so wird durch Abfiltriren der Flüssigkeit von dem kohlensauren Kalk, so wie den Kalksalzen der fetten Säuren eine Lösung des Salzes der zu suchenden Säure erhalten, verunreinigt durch Glycerin und Kochsalz. Man verdunstet diese Flüssigkeit, um sie zu concentriren. Den Rückstand der Verdampfung versetzt man mit Salzsäure. War Benzoësäure oder sonst eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure zugegen, so wird sie bei dem Zusatze von Salzsäure gefällt werden. Fällt nichts

nieder, so war entweder keine oder eine in Wasser leicht lösliche Säure zugegen. Um darüber Sicherheit zu erhalten, wird ein zweiter Theil des oben erwähnten Verdampfungsrückstandes mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag, welcher entsteht, gesammelt und mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser vertheilt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man unterstützt die Einwirkung durch gelinde Wärme, bis die Zersetzung vollständig ist. Hierauf filtrirt man durch ein benetztes Filter die noch warme Flüssigkeit. Ist durch Chlorcalcium mit den fetten Säuren zugleich eine andere Säure als in Wasser unlösliches Kalksalz ausgefällt worden, so muss sie in diesem Filtrate neben etwas freier Schwefelsäure enthalten sein. Um die Gegenwart einer Säure zu finden, die weder in Wasser schwer löslich ist, noch mit Kalk ein unlösliches Salz gibt, verfährt man auf folgende Art:

Man verseift einen Theil des zu untersuchenden Fettes durch Kochen mit einer dünnen Kalkmilch und filtrirt die heisse, glycerinhaltige Flüssigkeit von der Kalkseife ab. In das Filtrat leitet man Kohlensäuregas, erwärmt zur Zerlegung des doppeltkohlensauren Kalkes und filtrirt. Das Filtrat enthält das Kalksalz der zu suchenden Säure und Glycerin. Man versetzt die Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und trennt den etwa entstandenen Niederschlag von der Flüssigkeit durch ein Filter. Das Bleisalz wird mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird die gesuchte Säure enthalten sein. Es sind nur wenige Säuren, die mit basisch essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag hervorbringen. Sollte eine solche Säure vorhanden sein, so wird statt des basisch-essigsauren Bleioxydes eine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt, worauf sich ein Silbersalz der Säure abscheiden wird. Kömmt auch auf diese Weise eine Fällung nicht zu Stande, so digerirt man die concentrirte Flüssigkeit, worin sich Glycerin und die Säure gelöst befinden mit feuchtem, frischgefälltem, kohlensaurem Zinkoxyd oder Kupferoxyd und setzt der filtrirten Flüssigkeit wasserfreien Weingeist zu, wodurch ein Zink- oder Kupfersalz, nicht aber das Glycerin gefällt werden wird. — Ist eine Säure als Glycerylverbindung den Fetten beigemengt, die flüchtig ist, so wird sie bei der Untersuchung auf flüchtige, fette Säuren ohnediess aufgefunden werden.

Sind Fette und Harze mit einander gemengt, so wird das Gemenge mit Kalilauge behandelt, um eine Verseifung der

Fette zu erzielen. Die electronegativen Harze lösen sich dabei ebenfalls als Kaliverbindungen in Wasser auf, während die indifferenten Harze ungelöst bleiben. Es wird, nachdem der nicht lösliche Theil der Harze entfernt ist, die Lösung der Seife und Harzseife mit Kochsalz behandelt und dadurch die Seife der fetten Säuren, nicht aber die Harzseife ausgeschieden. Die Seife, welche ausgeschieden wurde, wird behandelt, wie oben angegeben wurde (p. 75). Die Lösung der Harzseife, welche zugleich das Glycerin der Fette enthält, wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure versetzt, wodurch die sauren Harze abgeschieden werden. Oft ballen sie sich, besonders beim Erwärmen zusammen und können leicht aus der Flüssigkeit genommen und weiter gereinigt werden, bisweilen ist ein Eindampfen der Flüssigkeit nöthig, weil durch Säuren eine milchige Flüssigkeit entsteht, die sich nicht klar abfiltriren lässt. Die abgeschiedenen, sauren Harze werden von Neuem in Kalilauge gelöst und mit starker Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Es kann dadurch oft eine Trennung mehrerer, saurer Harze erzielt werden. Manche Kalisalze der Harze sind nämlich löslich, andere unlöslich in concentrirter Kalihydratlösung.

Ehe ich die Besprechung der aus dem weingeistigen Auszuge beim Erkalten oder Abdestilliren des Weingeistes sich ausscheidenden Harz- und Fettgemenge schliesse, muss ich noch auf einen Punkt bei der Behandlung der Harze die Aufmerksamkeit lenken. Manche Harze sind gepaarte Verbindungen. Man kennt bereits zwei Harze, die sich in zwei Producte spalten lassen, wovon eines Traubenzucker ist. Es ist also wahrscheinlich, dass nicht nur mehrere Harze solche gepaarte Kohlehydrate sein werden, sondern dass überhaupt manches Harz eine Verbindung sein wird, die sich durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird spalten lassen in zwei Substanzen, von denen keine Traubenzucker sein wird. Die Harze müssen also auch in dieser Hinsicht näher geprüft werden.

Man verfährt dabei so, wie es bei der Untersuchung gepaarter Verbindungen mit Säuren und Alkalien ausführlich (p. 52 und 57) angegeben wurde.

Es versteht sich von selbst, dass bei Gegenwart mehrerer saurer Harze die Trennung durch fractionirte Fällung so ausgeführt werden könne und solle, wie dieses bei andern, nicht harzigen Säuren geschieht.

Wenn der Weingeist von dem alkalischen Auszuge abdestillirt, die ausgeschiedenen Harze, Fette und wachsähnlichen

Körper von dem wässerigen Rückstande getrennt werden und die wässerige Flüssigkeit durch ein benetztes Filter von jeder Spur suspendirter Substanzen befreit worden ist, kömmt die Reihe der Untersuchung an diese wässerige Lösung.

**b. Wässeriger Rückstand nach Entfernung des Alkohols aus dem weingeistigen Auszuge
oder Decoct.**

Diese Flüssigkeit wird mit etwas Wasser verdünnt und mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, die abfiltrirte Flüssigkeit so lange mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, als ein Niederschlag erfolgt und auch dieser zweite Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit geschieden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von Blei, durch Filtriren vom Schwefelblei, durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreit. Diese Flüssigkeit, so wie die beiden, durch Bleizucker und Bleiessig erhaltenen Niederschläge, werden ganz so behandelt, wie dieses mit den Niederschlägen und der Flüssigkeit geschieht, welche man durch die entsprechende Behandlung des wässerigen Decoctes des zu untersuchenden Materiales erhalten hat.

Es ist hier noch zu bemerken, dass bei der Untersuchung dieser Niederschläge, wie sie durch Bleizucker und Bleiessig erhalten werden zwar auch Stoffe werden aufgefunden werden, welche bei der Untersuchung der Niederschläge gefunden wurden, die aus dem wässerigen Decocte erhalten worden sind. [In soferne ist diese Untersuchung eine Controlle der vorhergehenden.] Es werden jedoch diese Niederschläge eine minder verwickelte Zusammensetzung in den meisten Fällen zeigen, als jene welche aus dem wässerigen Decocte gefällt wurden. Der Weingeist löst viele Salze, namentlich unorganischer Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. nicht auf. Eben- sowenig löst Weingeist die Pectinsubstanzen. In dem mit Bleizucker erhaltenem Niederschlage werden also gewisse Körper fehlen, welche durch Bleizucker aus dem wässerigen Decocte niedergeschlagen wurden. Anderseits wird durch Weingeist kein Gummi gelöst, der wie einige verwandte Substanzen im wässerigen Decocte enthalten sein konnte und dann in den Niederschlag überging, welchen Bleiessig in dem wässerigen Decocte hervorbrachte. Zur Darstellung vieler Körper sind daher die Niederschläge viel besser zu benutzen, welche aus dem wässerigen Rückstande des weingeistigen Auszuges gefällt wurden, als die entsprechenden Niederschläge aus dem wässerigen Decocte.

So wie man durch Befolgung des vorgeschriebenen Ganges der Untersuchung oft brauchbare Resultate erhält, so geschieht es dagegen in manchen Fällen, dass der eben beschriebene Weg nicht der beste ist und durch einen andern ersetzt werden muss, der eine Trennung der Stoffe möglich macht, die nicht mit derselben Präcision auf die angegebene Weise erzielt werden kann. Besonders, wenn Farbstoffe in dem weingeistigen Auszuge enthalten sind, wird die Isolirung derselben durch die eben angegebene Methode nicht schnell und genau ausführbar sein.

In solchen Fällen bedient man sich des Thonerdehydrates oft mit ausgezeichnetem Erfolge zu einer vorläufigen Trennung der Bestandtheile. Man stellt sich aus Alaun durch Fällern der Lösung mit Schwefelammonium das Thonerdehydrat dar, wäscht es Anfangs durch Decanthiren, dann auf Filtern mit Wasser aus und nimmt es noch feucht, im gelatinösen Zustande von den Filtern ab. Es kann in verschlossenen Gefässen zum Gebrauch in feuchtem Zustande aufbewahrt, oder sogleich verwendet werden. Man reibt das gelatinöse Hydrat mit Wasser, welches man in kleinen Mengen nach und nach zusetzt, zu einen gleichförmigen, dünnen Brei zusammen. Diesen setzt man der wässerigen Flüssigkeit zu, welche man nach Abdestilliren des Weingeistes von dem weingeistigen Auszuge des zu untersuchenden Materiales und Entfernen der fett- und harzartigen Ausscheidungen durch ein Filter erhalten hat. Man vertheilt das Thonerdehydrat gleichmässig durch Umrühren in der Flüssigkeit und lässt es damit durch vier und zwanzig Stunden unter öfterem Umrühren in Berührung. Nach dieser Zeit filtrirt man die Flüssigkeit von der Thonerde ab und wäscht diese auf dem Filter mit Wasser. Die abfiltrirte Flüssigkeit, so wie die Thonerde auf dem Filter werden weiter zur Untersuchung verwendet. Es gibt Stoffe, die sich mit der Thonerde verbinden, andere, die damit keine Verbindung eingehen. Die Stoffe, welche sich mit der Thonerde verbinden können, sind mit der Thonerde, die in Ueberschuss zugesetzt wurde, zugleich auf dem Filter geblieben in Form von Thonerdesalzen oder werden von der Thonerde zurückgehalten in ähnlicher Weise wie manche Stoffe von Kohle oder Schwefelblei fixirt werden. Das Gemisch von Thonerde und Thonerdeverbindungen wird gerade so behandelt wie der Thonerdeniederschlag, den man durch Alaun und Ammoniak aus dem wässerigen Decocte erhalten hat. Die Lösung, welche von der Thonerde und ihren Verbindungen abfiltrirt wurde, wird geradezu mit Bleiessig aus-

gefällt, dieser Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von Blei und durch Erwärmen, nachdem das Schwefelblei abfiltrirt worden ist, von Schwefelwasserstoff befreit. Dieser Bleiniederschlag und die davon abfiltrirte Flüssigkeit werden behandelt wie die entsprechende Flüssigkeit und der correspondirende Niederschlag behandelt werden, wenn früher keine Thonerde zu dem wässerigen Rückstande des weingeistigen Auszuges gesetzt worden wäre. Oefters sind in dem weingeistigen Auszuge zwei Farbstoffe zugegen, wovon der eine Farbstoff die Natur eines Harzes hat. Solche Farbstoffe scheiden sich mit Fetten und Harzen gleichzeitig ab, wenn der Weingeist von dem Auszuge abdestillirt wird; man isolirt sie bei der Untersuchung der Harze. Allein manche Farbstoffe bleiben nach dem Abdestilliren des Weingeistes in Wasser gelöst zurück. Es kömmt nun der Fall vor, dass einer derselben von der frischgefällten Thonerde, neben anderen Stoffen aufgenommen und zurückgehalten wird, so dass er bei hinreichenden Mengen von Thonerde gänzlich aus der Flüssigkeit hinweggenommen wird, während der zweite Farbstoff in der Flüssigkeit zurückbleibt. Er wird dann bei Zusatz von Bleiessig neben anderen Stoffen gefällt. In der Mehrzahl der Fälle hält nach der Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff das Schwefelblei den Farbstoff zurück, so dass er, nach Entfernung der übrigen Bestandtheile durch Wasser, aus dem Schwefelblei durch warmen Alkohol ausgezogen werden kann.

Ehe ich das Capitel beschliesse, komme ich noch einmal auf die Ausscheidungen zurück, die der weingeistige Auszug entweder beim Erkalten oder nach dem Abdestilliren des Weingeistes oftmals liefert. Es geschieht bisweilen, dass sich ein Körper oder ein Gemenge von Substanzen in Pulverform absetzt, welches leicht auf einem Filter gesammelt werden kann, um es näher zu untersuchen. Bisweilen scheidet sich aber beim Erkalten nichts ab und nachdem ein grösserer Theil oder aller Weingeist abdestillirt ist, erhält man eine, nach dem Erkalten gelatinöse Masse oder eine zitternde Gallerte, die sich mit Wasser vermischt nicht filtriren lässt, oder wenigstens nach kurzer Zeit die Poren der Filter verstopft, so dass die Filtration aufhört. In solchen Fällen bleibt nichts übrig, als den abdestillirten Weingeist wieder dem Destillationsrückstande zuzufügen und das Ganze zu erwärmen, um wieder eine Lösung zu erhalten. Diese Lösung wird hierauf mit einer Lösung von Bleizucker in wasserhaltigem Weingeist gefällt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen und die von diesem

Niederschlag ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Beide Niederschläge werden ganz so behandelt wie die, welche man durch Bleizucker und Bleiessig aus dem wässerigen Decocte des zu untersuchenden Materiales erhalten hat. In der Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit wurde, können Substanzen enthalten sein, welche mit Bleioxyd in Weingeist lösliche Verbindungen geben. Man destillirt daher den Weingeist ab und versetzt den wässerigen Rückstand mit Bleiessig, der einen Niederschlag bewirkt, wenn in der weingeistigen Flüssigkeit Bleiverbindungen von Stoffen enthalten waren, deren Bleisalze in Wasser unlöslich sind. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreite Flüssigkeit wird erst jetzt als durch die Bleisalze ausgefällt angesehen und demgemäss weiter untersucht werden können.

VI. Untersuchung des Aetherausuges.

Der Auszug des zu untersuchenden Materiales lässt, nachdem der Aether durch Destillation im Wasserbade entfernt wurde, meist Fette oder Harze oder ein Gemenge von beiden zurück. Er enthält öfters kleine, seltener grössere Mengen anderer Stoffe, die durch Wasser oder Weingeist ebenfalls gelöst und in dem wässerigen Decocte oder dem weingeistigen Auszuge aufgefunden wurden. Freie Säuren, organische Basen und mancherlei indifferente Stoffe können durch den Aether aufgenommen worden sein. Den Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt kocht man daher zuerst mit Wasser aus. Gerbstoffe oder ähnliche Materien, manche Pflanzenbasen und andere Stoffe werden durch das Wasser aufgenommen, während die Fette und Harze ungelöst bleiben. Die wässrige Lösung des Aetherextractes wird ganz so behandelt wie das wässrige Decoct des zu untersuchenden Materiales. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird nach Entfernung alles Wassers zur weiteren Untersuchung verwendet. Eine Probe davon wird mit Schwefelkohlenstoff übergossen, um zu sehen, ob eine Trennung in zwei Theile dadurch möglich ist. Ist keine Trennung dadurch möglich, so wird der ganze, nach Behandlung mit Wasser gebliebene Theil des Aetherextractes, wenn sich aber durch Schwefelkohlenstoff eine Trennung bewerkstelligen liess, der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil für sich und ebenso für sich der Theil, welcher nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes

zurückblieb so behandelt, wie dieses bei den Gemischen von Fetten und Harzen angegeben wurde, welche man aus dem zu untersuchenden Materiale durch Ausziehen mit Weingeist und Erkalten des heissen Auszuges oder durch Abdestilliren des Weingeistes als Ausscheidungen erhält (s. p. 72 bis 81.).

VII. Untersuchung des Auszuges mit ammoniak- oder kalihaltigem Weingeist.

Die Lösung, welche durch ammoniak- oder kalihaltigen Weingeist erhalten wird, eignet sich bisweilen sehr gut zur Reindarstellung von Substanzen, welche auf andere Weise aus dem zu untersuchenden Materiale nur schwierig in reinem Zustande gewonnen werden könnten. Es sind die Substanzen auf deren Gewinnung es hierbei abgesehen ist, solche, die in stark wasserhaltigem Weingeist schwer löslich sind, sich durch Vermittelung des Kali oder Ammoniak aber in ansehnlicher Menge lösen, so dass aus ihrer Lösung durch eine Säure die grösste Menge des Gelösten abgeschieden wird, während andere, gleichzeitig ausgezogene Körper auch nach Zusatz einer Säure nicht niederfallen, da sie auch in freiem Zustande in Weingeist von grösserem Wassergehalte gelöst bleiben. Oft reicht die Kohlensäure hin, die Verbindungen dieser Substanzen mit Kali oder Ammoniak zu zersetzen, so dass kohlensaures Kali und die Substanz, die an das Alkali gebunden war sich zugleich abscheiden. Bisweilen sind jedoch stärkere Säuren, wie Essigsäure, Salz- oder Schwefelsäure zur Zersetzung der Verbindung nothwendig. Man leitet daher in den alkalisch-weingeistigen Auszug stets von Anfang an Kohlensäure und sieht zu, ob eine Ausfällung organischer Substanzen stattfindet. Ist dieses der Fall, so filtrirt man und untersucht den Niederschlag näher, den man durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt hat. Die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man dann mit etwas Salzsäure, um zu beobachten, ob noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Es ist auf diese Art möglich eine oder mehre schwächere Säuren von stärkeren zu trennen. Auch der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag muss durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt werden, die weiter nicht untersucht wird. Verschiedene eigenthümliche Stoffe erhält man auf diese Weise schnell rein, z. B. die Chrysophansäure aus Rhabarber und *Parmelia parietina*, ebenso die Usninsäure und ähnliche Stoffe aus vielen Flechten. Die Darstellung dieser Materien ist auf keine andere Art so leicht

und schnell ausführbar, wie auf diese Weise. Natürlich wird sowohl ein durch Kohlensäure als ein durch Salzsäure erzeugter Niederschlag nicht nur eine Substanz, sondern ein Gemenge von einigen derlei Stoffen sein können und es wird daher nöthig sein, zu versuchen, ob durch Behandlung mit Alkohol, Aether und Wasser eine Scheidung in mehrer Bestandtheile möglich ist oder nicht. Ist es durch die Ungleichheit der Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln nicht möglich eine Scheidung der gemengten Körper zu erzielen, so wird man eine Lösung des Gemenges in demjenigen Lösungsmittel, welches die Lösung am leichtesten bewirkt, entweder in ammoniakhaltigem Wasser oder in ammoniakhaltigem Weingeist durch fractionirte Fällung mit einem passenden Metalloxydsalze zur Trennung zu verwenden haben *). Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder von Chlorcalcium (nach vorausgegangenen, vorläufigen Versuchen mit einer Probe der Flüssigkeit eines oder das andere anzuwenden) sind zur fractionirten Fällung meistens die geeignetsten Salze.

Durch die vorgeschriebene Behandlung der Auszüge, deren Darstellung im ersten Abschnitte § 3 gelehrt wurde, wird man eine Anzahl von Substanzen dargestellt haben, die nicht alle als isolirte Bestandtheile gelten können, obwohl es bei vielen derselben der Fall sein wird. Stoffe, die wir durch Befolgung der im zweiten Abschnitte gegebenen Methoden von anderen getrennt haben, werden noch häufig mit kleineren Mengen anderer Bestandtheile verunreinigt erhalten worden sein. Da wir aber dieselben Stoffe aus verschiedenen Auszügen desselben Materiales, nach verschiedenen Methoden meist zwei Mal und öfter dargestellt haben, so wird, wenn selbst in keinem Falle ein Stoff ganz rein erhalten wurde, doch seine Eigenthümlichkeit erkannt worden sein, da die Verunreinigungen bei verschiedenen Darstellungsweisen verschiedene sein mussten. Allein oft ist es nach den Erfahrungen, die wir bei Befolgung der gegebenen Vorschriften gemacht haben nicht möglich zu wissen, ob wir es mit einem einzelnen Stoff oder mehreren Stoffen zu thun haben. So bei der fractionirten Fällung oder Lösung von Niederschlägen, wo es oft dahin gestellt bleiben muss, ob die einzelnen Lösungen oder Fällungen dieselben oder verschiedene Stoffe in sich enthalten und wenn die Gegenwart mehrerer Stoffe in den verschiedenen Lösungen oder Fäl-

*) Es ist dabei nöthig, darauf zu sehen, dass kein überschüssiges Ammoniak zugegen sei.

lungen bewiesen ist, ob diese einzelnen Portionen noch weiter durch wiederholte Behandlung derselben Art zu fractioniren sind oder nicht, je nachdem in einzelnen Portionen noch nicht die Isolirung eines Stoffes gelungen ist oder dieser Zweck schon erreicht wurde. Wie man sich nun durch Hülfe von Reagentien über dergleichen Verhältnisse Aufschluss verschaffen könne und welcher Reagentien man sich in der Mehrzahl der Fälle dazu bedienen solle, das wird im folgenden Abschnitte auseinandergesetzt werden.

III. ABSCHNITT.

§ 5.

Reagentien und deren Anwendung.

Es ist im zweiten Abschnitte oftmals gesagt worden, dass eine weitere Untersuchung durch die Beobachtung des Verhaltens gegen Reagentien erforderlich sei, nicht sowohl um aus den Reactionen auf die Identität eines Stoffes mit einem schon bekannten zu schliessen, sondern hauptsächlich, um mit Hülfe von Reactionen ein Uebersehen von Bestandtheilen zu vermeiden.

Haben wir durch fractionirte Lösung eines Niederschlages oder fractionirte Fällung eine Substanz erhalten, von der wir nicht in vorherein wissen können, ob sie nur ein Stoff oder ein Gemenge von zwei, drei oder mehren Stoffen ist, und sie in mehre Partien zertheilt, so wird eine Anzahl von Reagentien, die wir auf die einzelnen Partien einwirken lassen uns ein Behelf sein, zu entscheiden ob wir es mit einem oder mehren von einander verschiedenen Körpern zu thun haben.

Ich bin zwar weit entfernt zu glauben, dass nur die im Folgenden angegebenen Reagentien brauchbare Mittel zur Erreichung dieses Zweckes sind, ich habe aber hier eine Anzahl von Reagentien aufgeführt, welche in der Mehrzahl der Fälle Dienste leisten, deren Verhalten gegen viele organische Substanzen bekannt ist und die verhältnissmässig leichter als andere sich Jedermann anzufertigen oder anzuschaffen im Stande ist. Ich lasse sie einzeln folgen und füge diejenigen Bemerkungen hiezu, die mir in Beziehung auf die Bestimmung der vorliegenden Anleitung zur Analyse von Vegetabilien nicht überflüssig erscheinen.

1) Eisenchlorid, bereitet durch Lösen von trockenem, krystallisirtem Eisenchlorid in Wasser. Eine grosse Anzahl organischer Körper gibt mit einer Eisenchloridlösung, wenn diese ihrer wässerigen Lösung zugesetzt wird, weder einen Niederschlag noch eine besondere Färbung. Viele der am verbreitetsten Bestandtheile der Pflanzen verhalten sich in ihrer wässerigen Lösung ganz so gegen Eisenchlorid, als ob man dieses Reagens zu reinem Wasser zusetzen würde. Dagegen existiren nicht wenige Verbindungen, die durch dieses Reagens eine ausgezeichnete Färbung geben oder davon gefällt werden, wobei die Farbe des Niederschlages meist eine auffallende ist. Es kann aus der Färbung, welche eine Lösung durch das Eisenchlorid annimmt oder aus der Farbe des durch dieses Reagens bewirkten Niederschlages kein Schluss auf die Natur eines Körpers gezogen werden, der in dieser Lösung enthalten ist. Morphin, Gallussäure und der Aldehyd der Salicylsäure, Körper, die drei verschiedenen Classen angehören, verhalten sich gegen eine Eisenchloridlösung sehr ähnlich. Dennoch leistet dieses Reagens sehr gute Dienste dadurch, dass Körper, welche mit anderen Reagentien sehr wenig charakteristische Reactionen hervorbringen, durch dieses Reagens angezeigt werden, selbst wenn sie in sehr kleiner Menge anderen Körpern beigemischt sind. Eine grosse Anzahl von Pflanzenstoffen gibt, wenn ihre wässerige Lösung mit Eisenchloridlösung versetzt wird, eine dunkelgrüne oder blaue Färbung, wie dieses seit langer Zeit bekannt ist. Die Gerbstoffe, die Gallussäure und viele, ihr nahestehende Körper zeigen dieses Verhalten. Andere Substanzen färben sich intensiv roth, wenn ihre Lösung mit Eisenchlorid versetzt wird. Es ist stets zweckmässig das Eisenchlorid in sehr geringer Menge den zu prüfenden Flüssigkeiten zuzusetzen, da oft durch eine grössere Menge des Eisenchlorides die Farbe wieder zerstört wird, die durch eine kleinere Menge desselben zum Vorschein gebracht wird. Es gibt Substanzen, die sich bei Zusatz dieses Reagens intensiv färben, allein die Farbe verschwindet bald wieder, ohne mehr zum Vorschein gebracht werden zu können, während bei anderen Körpern eine Färbung entsteht, die sich lange unverändert erhält. Oft wird die durch Eisenchlorid bewirkte Färbung durch Erwärmen schnell wieder zum Verschwinden gebracht. Die Färbung, welche Eisenchlorid in der Lösung einer Substanz erzeugt, ist oft ganz verschieden, je nachdem die Substanz in freiem Zustande zugegen oder an eine Säure oder Base gebunden ist. Es hängt oft von der Natur dieser Säuren oder Basen ab, ob überhaupt eine Färbung zu Stande kömmt oder nicht. So ist es eine bekannte Thatsache, dass

nicht alle Morphinsalze, mit Eisenchlorid versetzt, in gleicher Weise die intensiv blaue Färbung zeigen, welche bei manchen Morphinsalzen sich jedesmal zeigt, wenn dieses Reagenz zugesetzt wird. Die Chinggerbsäure wird im freien Zustande in wässriger Lösung durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, während sie nach der Neutralisation mit Ammoniak eine violette Farbe dadurch annimmt. Auf diese Umstände muss bei der Anwendung des Eisenchlorid Rücksicht genommen werden. Das Eisenchlorid ist selbst in ziemlich verdünnter, wässriger Lösung deutlich gelb gefärbt. Es ist desshalb nöthig jeden Ueberschuss dieser Lösung zu vermeiden, da sonst Täuschungen vorkommen können, z. B. eine blaue Färbung nicht bemerkt, sondern anstatt ihr nur eine grüne zum Vorschein gebracht wird, indem die blaue Färbung, welche die Substanz und das Eisenchlorid hervorbringen, durch die gelbe Lösung des Eisenchlorides, das im Ueberschuss zugesetzt wurde, in Grün umgewandelt wird. Es ist ferner stets zweckmässig eine Flüssigkeit, die durch Eisenchloridlösung eine bestimmte Farbe angenommen hat, mit etwas Ammoniak zu versetzen, um die Erscheinungen zu beobachten, welche dadurch hervorgerufen werden. Die grüne oder blaue Färbung wird durch Ammoniak bald in eine dunkelviolette, bald in eine schwarze, bald in eine rothe umgeändert werden. Es kann so die Gegenwart zweier Substanzen bemerkbar gemacht werden, die sich im freien Zustande gegen Eisenchlorid ganz gleich verhalten.

2) Zinnchlorid. Die wässrige Lösung des Zinnchlorid bringt in der wässrigen Lösung vieler Substanzen keine Färbung und keinen Niederschlag hervor, in der Lösung anderer Körper dagegen entsteht dadurch eine oft charakteristisch gefärbte Fällung, bisweilen erst nach Zusatz von etwas Ammoniak. Häufig tritt beim Erhitzen einer Lösung nach Zusatz von Zinnchlorid eine Ausscheidung von einem Niederschlage ein, der nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern ein Spaltungsproduct der Substanz an Zinnoxid gebunden enthält.

3) Zinnchlorür. Das Zinnchlorür, als kräftiges Reductionsmittel, bringt namentlich bei höherer Temperatur Farbenveränderungen hervor, welche die Gegenwart eines Körpers verrathen, der sonst hätte übersehen werden können. Oft entsteht durch dasselbe Entfärbung einer gefärbten Flüssigkeit. In manchen Fällen unterstützt der Zusatz eines freien Alkali die Wirkung des Zinnchlorürs bedeutend.

4) Salpetersaures Silberoxyd. Durch die wässrige Lösung dieses Salzes entsteht oft in Lösungen eine Fällung von einer, in

Wasser unlöslichen Silberverbindung, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak. Viele dieser Silbersalze werden fast augenblicklich unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt, andere erst unter Zuhülfenahme des Einflusses einer höheren Temperatur. Das Silber scheidet sich bald als glänzender Spiegel, bald als pulverförmige, schwarze Masse dabei ab. Dieses verschiedene Verhalten verschiedener Bestandtheile eines Pflanzentheils gegen die Lösung des Silbersalpeters bei Gegenwart und Abwesenheit eines Alkali lässt sich ebenfalls zur Auffindung einzelner Bestandtheile in einem Gemenge benützen.

5) Essigsaures Bleioxyd. Das neutrale essigsaure Bleioxyd wird sowohl in wässriger, als in weingeistiger Lösung (zur Lösung dient Weingeist von 40°) zur Anwendung gebracht. Die Mehrzahl organischer Substanzen wird durch Bleizucker aus wässriger oder weingeistiger Lösung gefällt. Ein Theil der in Wasser oder Weingeist unlöslichen Bleiverbindungen löst sich in Essigsäure auf, ein anderer nicht. Ein Theil der in Wasser unlöslichen Bleiverbindungen löst sich in Alkohol, ein Theil der in Weingeist unlöslichen Bleiverbindungen dagegen in Wasser auf. Durch Zersetzen von Bleiverbindungen, die aus wässriger Lösung gefällt wurden, unter Alkohol und durch Zersetzen von Bleiverbindungen, die aus alkoholischer Lösung gefällt wurden, unter Wasser lassen sich oft Trennungen von Substanzen bewerkstelligen, die in den Bleiniederschlägen gleichzeitig nebeneinander enthalten waren. Wird die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff vorgenommen, so hält das Schwefelblei ähnlich der Kohle oft ein oder den andern Bestandtheil zurück, während andere Bestandtheile in die Flüssigkeit übergehen, in welcher die Bleiverbindungen vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff vertheilt worden waren.

6) Basisch essigsaures Bleioxyd. Von diesem Reagens gilt im Allgemeinen das, was von dem neutralen, essigsauren Bleioxyd gesagt wurde. Eine Anzahl von Substanzen, die durch das neutrale Salz nicht gefällt werden, geben unlösliche Verbindungen durch Zusatz von Bleiessig zu ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung. Da viele organische Substanzen, welche grosse Neigung haben, die Oxyde der edlen Metalle zu reduciren, in Verbindung mit Alkalien und alkalischen Erden dagegen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, mit Bleioxyd Verbindungen eingehen, die weniger solchen Aenderungen unterworfen sind, eignen sich die beiden Bleisalze in vielen Fällen besser als andere Metallsalze, um Fällungen und durch diese Trennungen von Substanzen zu bewerkstelligen.

In Betreff des basisch essigsauren Bleioxydes ist insbesondere zu erwähnen, dass es aus saueren Lösungen, indem es die freien Säuren sättigt und in neutrales, essigsaures Salz übergeht, oft Substanzen fällt, die an und für sich unlöslich in der Flüssigkeit, eben nur durch die Vermittlung der Säure löslich waren, so dass der Niederschlag Substanzen enthalten kann, die nicht mit Bleioxyd Verbindungen eingehen. Andererseits eignet sich dieses Reagens dazu, aus Flüssigkeiten, welche durch Metalloxydsalze ausgefällt wurden unter Freiwerden einer Säure, Substanzen niederzuschlagen, die durch ein neutrales Metalloxydsalz nicht fällbar wären ohne vorherige Neutralisation mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, deren Zusatz in manchen Fällen vermieden werden muss. Der Bleiessig löst manche Bleiverbindungen, die durch seine Anwendung gefällt wurden, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf.

7) Essigsaures Kupferoxyd. Kann in manchen Fällen, so wie neutrales, essigsaures Bleioxyd gebraucht werden, gewährt aber selten besondere Vortheile vor diesem.

8) Schwefelsaures Kupferoxyd. Wird angewendet in denselben Fällen, in welchen essigsaures Kupferoxyd seine Verwendung findet oder essigsaures Bleioxyd angezeigt wäre, wenn die Gegenwart der Essigsäure in der Flüssigkeit vermieden werden soll, da die Schwefelsäure, welche hier durch das Reagens in die Flüssigkeit gebracht wird leichter und schneller als die Essigsäure beseitigt werden kann. Die Anwendung des schwefelsauren Kupferoxydes zur Unterscheidung des Traubenzuckers und Milchzuckers von Gummi, Rohrzucker und anderen ähnlichen Körpern als bekannt vorausgesetzt, erwähne ich, dass diese alkalische Lösung von Kupferoxyd als Reagens überhaupt alle Aufmerksamkeit verdient, indem viele Substanzen eine Reduction und Ausscheidung von Kupferoxydul bewirken wie Traubenzucker oder Milchzucker, andere Substanzen dagegen nicht.

9) Platinchlorid und

10) Quecksilberchlorid dienen zur Auffindung und Ausscheidung von organischen Basen. (Zu demselben Zwecke können unter Umständen Galläpfelaufguss, Nitropicrinsäure und bisweilen auch Schwefelcyankalium verwendet werden.)

11) Kohlensaure, in Wasser unlösliche Metalloxyde. Kohlensaurer Baryt, kohlensaures Bleioxyd, kohlensaures Silberoxyd und kohlensaures Kupferoxyd, kohlen-

saures basisches Bleioxyd sind zur Trennung von Substanzen oft verwendbar. Seltener leisten kohlensaures Zink- und Cadmiumoxyd gute Dienste. Manche Substanzen treiben aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und bilden theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, andere Substanzen treiben bei gewöhnlicher Temperatur, ebensowenig als bei der Siedhitze des Wassers die Kohlensäure aus, während noch andere Körper, zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme die Kohlensäure zu verdrängen im Stande sind. Bringt man daher in die Lösung verschiedener Körper ein oder das andere, kohlensaure Salz der genannten Metalle, so entstehen theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, während ein Theil der organischen Körper im freien Zustande gelöst bleibt. Von den gelösten Verbindungen werden manche aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt, andere nicht, wodurch eine weitere Trennung ermöglicht wird.

12) Saures schwefligsaures Kali, Natron und Ammoniak. Diese Salze in möglichst concentrirter, wässriger Lösung aus den entsprechenden kohlensauren Salzen durch Einleiten von schwefliger Säure, in deren concentrirte, wässrige Lösung dargestellt, dienen theils dazu, mit gewissen Substanzen Verbindungen zu erzeugen, welche leicht von den übrigen Bestandtheilen trennbar sind, welche nicht fähig sind, sich mit zweifach schwefligsauren Salzen zu verbinden, wie dieses bei der Trennung von Aldehyden der Fall ist von indifferenten Körpern, die in den verschiedenen Flüssigkeiten mit den Aldehyden gleiche Löslichkeit besitzen, theils können sie verwendet werden um namentlich unter Mitwirkung der Wärme einzelne Substanzen zu verändern, während andere dadurch unverändert bleiben. Manche Substanzen, welche ursprünglich mit andern gleiche Löslichkeit besaßen, verlieren bei diesen Veränderungen, die sie erleiden, ihre Löslichkeit in einer Flüssigkeit, so dass die unverändert gebliebenen Körper nun sehr leicht von dem veränderten getrennt werden können.

Es ist nöthig, wenn durch die Einwirkung dieser Körper Veränderungen vorgehen, die sich durch die Ausscheidung eines festen Körpers aus einer Lösung kund geben, stets zu sehen, ob die abgeschiedene Substanz schweflige Säure und ein Alkali enthält oder nicht. Es wird sich daraus erschliessen lassen, ob eine unlösliche Verbindung mit den schwefligsaurem Alkali entstanden ist oder nicht. In letzterem Falle ist eine Umänderung eines Bestandtheiles vor sich gegangen. Wie *W. Knop* gezeigt hat entstehen durch die schwefligsauren Alkalien in der Wärme bei manchen Körpern Spal-

tungen, ähnlich wie bei der Einwirkung von freien Alkalien oder von verdünnten Säuren in der Wärme. Durch diese Fähigkeit, Spaltungen von Verbindungen zu bewirken, machen sich die schwefligsauren Salze der erwähnten Basen ebenso nützlich bei Untersuchungen, wie durch die Fähigkeit, in Berührung mit manchen Stoffen Alkalisalze derselben unter Austreibung der schwefligen Säure zu bilden, deren Oxydation durch den Sauerstoff der Luft eben durch die Gegenwart der schwefligen Säure gehindert wird, wie dieses von *Knop* bei der Gallussäure und ähnlichen Stoffen beobachtet wurde.

13) Unterchlorigsaure Kalkerde. Der Chlorkalk wird in wässriger Lösung, die man von dem ungelöst gebliebenen Kalkhydrat durch Filtration durch reinen Asbest getrennt hat, verwendet. Er bringt mit manchen organischen Substanzen charakteristische Färbungen hervor, die oft sehr intensiv sind, so dass dadurch kleine Mengen eines Körpers bei Gegenwart anderer Substanzen bemerkt werden können. Flechten enthalten eigenthümliche krystallisirte Materien, von denen einige durch Chlorkalk ausgezeichnet gefärbt werden. Bei vielen Stoffen tritt durch Chlorkalk keine Färbung ein. Das beigemischte Chlorcalcium hat an diesen Reactionen keinen Antheil.

14) Saures chromsaures Kali. Das saure, chromsaure Kali wirkt auf manche organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, auf andere erst in der Siedhitze ein. Manche Körper erleiden auch bei höherer Temperatur keine Veränderung durch dieses Salz. Schon durch dieses ungleiche Verhalten der Körper gegen dieses oxydirende Mittel, eignet es sich zur Auffindung mancher Substanzen. Es werden dabei entweder nur Farbenerscheinungen oder auch Ausscheidungen von Niederschlägen beobachtet, welche letztere nicht selten aus einer Verbindung von Chromoxyd mit einem neu gebildeten Oxydationsproducte bestehen. Oft entstehen eigenthümlich riechende, oder sonst durch Reagentien leicht auffindbare, flüchtige Oxydationsproducte. Wirkt auf eine Lösung von einem oder mehreren Körpern das Salz auch bei der Siedhitze des Wassers nicht ein, dann setzt man etwas Schwefelsäure zu, wodurch dann mit Ausnahme weniger Fälle eine Oxydation eintritt. Nur wenige, organische Substanzen widerstehen der Einwirkung der Chromsäure, welche bei dem Zusatz von Schwefelsäure frei wird. Die Versuche mit doppelt chromsaurem Kali, so wie mit Chromsäure, werden am besten in einer Retorte oder einem Kolben vorgenommen, verbunden mit einem Kühlapparate und einer Vorlage, um Körper, die flüchtig sind, aufzufangen zu können. Salicylige Säure, Chinon u. s. w. können in dem

Destillate leicht erkannt werden. Substanzen, welche wie z. B. das Limonin (oder Limon) selbst der Einwirkung der Chromsäure bei höherer Temperatur widerstehen, sind leicht zu isoliren von allen anderen sie begleitenden Bestandtheilen, die dadurch eine Zersetzung erleiden.

15) Aetzende Alkalien. Die Hydrate des Kali und Natron, sowie des Barytes werden als Reagentien oft gute Dienste leisten, theils in Form einer wässerigen Lösung, theils im festen Zustande. Durch die Alkalihydratlösung werden Substanzen aufgelöst, die in freiem Zustande in Wasser oder Weingeist unlöslich sind, während andere Substanzen, die an und für sich unlöslich, aber in Form einer Verbindung gelöst sind, durch diese Körper abgeschieden und gefällt werden. Selten gibt Kali oder Natron, öfter dagegen Baryt in Wasser oder Weingeist unlösliche Verbindungen. Das Kali, Natron und der Baryt bewirken beim Erhitzen ihrer Lösungen in den organischen Körpern Veränderungen, welche oft über die Natur der Substanzen Aufschluss geben und machen ebenso oft auf die Existenz eines Körpers aufmerksam, der sonst unbemerkt hätte bleiben können. Ammoniak, Methylamin und dergleichen Basen werden dabei oft aus stickstoffhaltigen Körpern frei, bisweilen entstehen Spaltungsproducte, die mit dem Alkali eine unlösliche Verbindung geben, welche sich ausscheidet, was häufiger bei Baryt als bei Kali und Natron stattfindet. Oft entstehen dabei zwar keine solchen unlöslichen Verbindungen, aber es bilden sich lösliche Salze von Spaltungsproducten, die an und für sich in Wasser unlöslich sind, so zwar, dass nach Uebersättigen mit einer Säure ein Spaltungsproduct ausgeschieden wird. Da organische Substanzen in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft diesen bei Gegenwart starker Basen leichter aufnehmen, als es ohne die Vermittelung dieser Körper geschieht, ist es nöthig den Sauerstoff der Luft abzuhalten, wenn man die Wirkungen der Alkalien auf organische Substanzen beobachten will. Man behandelt daher die Körper mit den Alkalien in Gefässen, die mit Wasserstoffgas erfüllt sind, wie dieses bei der Behandlung gewisser Körper mit Baryt (p. 58) ausführlich angegeben wurde.

Die Neigung vieler organischer Substanzen mit Sauerstoff und Alkalien in Berührung sich zu oxydiren, kann ebenfalls zur Auffindung von Substanzen benützt werden. Es treten bei diesen Oxydationsprocessen meist Farbenerscheinungen ein, die nicht leicht übersehen werden können.

16) Ammoniak. Das Ammoniak schliesst sich in seiner Wirkungsweise den eben besprochenen Basen nahe an. Es besitzt in

manchen Fällen einen Vorzug vor ihnen, insoferne ein Ueberschuss desselben leicht hinweggeschafft werden kann. Seine Wirkung ist im Allgemeinen weniger energisch, als die der fixen Alkalien und des Barytes. Das Ammoniak wirkt oft auf organische Substanzen in eigenthümlicher Weise ein, indem manche organische Substanzen damit unter Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Wasser sich vereinigen und dadurch bisweilen lebhaft gefärbte Verbindungen erzeugen. Mit manchen Verbindungen in Berührung bringt das Ammoniak charakteristische Färbungen augenblicklich hervor. Die Behandlung trockener Substanzen mit trockenem Ammoniakgas, bisweilen bei gewöhnlicher, bisweilen bei höherer Temperatur, dient oft zur Entdeckung von Substanzen, die sonst unbemerkt geblieben wären, oder zur Unterscheidung von sonst ähnlichen Körpern.

17) Salpetersäure. Diese Säure wirkt im concentrirten Zustande beinahe auf alle organischen Körper sehr heftig ein. Ihre Oxydationsproducte oder Substitutionsproducte, die NO^4 an der Stelle von Wasserstoff enthalten, werden dabei erzeugt. Oft tritt eine Spaltung der Substanzen ein und die Spaltungsproducte erleiden dann weitere Veränderungen. Bei der Einwirkung der Salpetersäure nehmen manche Körper sehr intensive, charakteristische Färbungen an, andere nicht, so dass diese Säure dadurch zum Erkennen von Körpern in Gemengen mit anderen benützt werden kann. (Besonders die mit Schwefelsäure vermischte Salpetersäure ist zur Erzeugung nitrirter Verbindungen geeignet.)

18) Schwefelsäure. Wird sowohl in verdünntem Zustande als concentrirt in Anwendung gebracht. Die erwärmte, verdünnte Säure bringt bei vielen Körpern Spaltungen hervor, obwohl sie in dieser Beziehung von der Salsäure bei Weitem übertroffen wird. Sie lässt sich aber leichter und schneller als Salzsäure aus den Flüssigkeiten wegschaffen, was in manchen Fällen Beachtung verdient. Sie fällt im mässig concentrirten Zustande aus concentrirten, wässerigen Lösungen manche Gerbstoffe aus, besonders wenn keine Essigsäure zugegen ist. Sie gibt mit vielen organischen Basen krystallisirbare Salze, die mit Ausnahme des Methylaminsalzes in Alkohol löslich sind. Die verdünnte Säure bewirkt in der Wärme bei organischen Substanzen oft eine Aufnahme von Wasser oder vielmehr dessen Elementen, so wie bei anderen ein Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten. In dieser Beziehung hat ihre Wirksamkeit viele Aehnlichkeit mit der Wirkungsweise der Alkalien. — Die concentrirte Säure löst manche organische Substanzen auf, ohne

auf ihre Zusammensetzung einen Einfluss zu üben. Oft fällt Wasser aus solchen Lösungen die unveränderte Substanz, wenn diese in Wasser unlöslich ist. Bisweilen sind die Lösungen, selbst farbloser Körper, lebhaft gefärbt. Meist erscheint die Farbe der Lösung roth, seltener violett oder blau. Die gelbe oder bräunlich gelbe Farbe ist eben so häufig wie die rothe. Durch Zusatz von Wasser entsteht dann meist eine mehr oder minder vollkommene Entfärbung mit oder ohne Bildung eines Niederschlages. Bisweilen erzeugt sich beim Lösen einer Substanz eine sogenannte gepaarte Schwefelsäure, was man findet, wenn die mit Wasser vermischte Lösung mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd vermischt, das schwefelsaure, in Wasser unlösliche Salz durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt und diese verdunstet wird, wobei das Salz der gepaarten Säure zurückbleibt.

19) Salzsäure. Die concentrirte Säure fällt manche organische Substanzen aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung; die Fällung ist meistens nicht so vollständig als die durch Schwefelsäure, es bleibt mehr von der zu fällenden Substanz in der salzsauren Flüssigkeit gelöst, als diess bei der Anwendung der Schwefelsäure der Fall ist. Essigsäure hindert meist die Fällung mehr oder weniger, bisweilen aber gänzlich. Die Gerbsäure der Galläpfel und andere ähnliche Stoffe können durch Salzsäure gefällt werden. Die verdünnte Salzsäure bewirkt bei der Siedhitze des Wassers Spaltungen von Stoffen und wird in dieser Beziehung von keiner anderen Substanz übertroffen. Die Salzsäure bewirkt leicht und schnell Spaltungen bei Substanzen, die durch Schwefelsäure nur unvollkommen oder gar nicht zerlegt werden. Die Zersetzung dieser Art wird zweckmässig in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen. Eine weiter eingreifende Zersetzung, wie dieses bei der Schwefelsäure an den Rändern der Flüssigkeit so leicht geschieht, ist bei der Salzsäure nicht leicht zu besorgen. Die Salzsäure gibt bei diesen Spaltungen nicht leicht Veranlassung zur Entstehung von Nebenproducten. Durch Ausscheidung eines schwer löslichen, oder unlöslichen Spaltungsproductes, durch die besondere Färbung mancher solcher Zersetzungsproducte gibt sich oft der Vorgang zu erkennen und dient dazu, die Aufmerksamkeit auf einen Körper hinzulenken. Die concentrirte Salzsäure, so wie das Salzsäuregas bringt ähnlich der concentrirten Schwefelsäure oft eine auffallende Färbung von Körpern hervor, welche bisweilen durch Zusatz von Wasser verschwindet, bisweilen aber dadurch nur etwas verändert wird, in seltenen Fällen aber dadurch keine Aenderung erleidet. Das Salzsäuregas kann zur

Bestimmung des Atomgewichtes bei Substanzen verwendet werden, die sich damit verbinden, wie z. B. bei organischen Basen und manchen Kohlenwasserstoffen, wovon einige damit eine krystallisirte, andere eine flüssige Verbindung geben. Es eignet sich in letzterem Falle die Salzsäure auch zur Trennung mehrerer solcher, indifferenten Stoffe. Die Salzsäure ist mithin eines der verwendbarsten Erkennungs- und Trennungsmittel organischer Materien.

Ehe ich zu einem anderen Reagens übergehe, will ich nur noch bemerken, dass verschiedene organische Substanzen, welche durch Salzsäure gespalten werden, eine ungleich lange Zeit brauchen, bis ihre Zerlegung eintritt, so zwar, dass bei langsamen Erwärmen und einer hinreichend verdünnten Säure eine der Verbindungen oft schon gänzlich zersetzt ist, ehe die Zerlegung einer zweiten Substanz begonnen hat. Es ist daher auf diese Weise oft möglich, zwei mit einander gemengte Substanzen zu erkennen, deren Lösung leicht für die Lösung einer einzigen Substanz hätte gehalten werden können.

20) Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd. Diese beiden Superoxyde, in sehr fein vertheiltem Zustande, bringen oft in den erwärmten wässerigen Lösungen von Substanzen eine Oxydation eines oder des anderen Bestandtheiles hervor, während andere dadurch nicht angegriffen werden. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure widerstehen wenige organische Substanzen diesen Oxydationsmitteln. Oft bilden sich flüchtige Substanzen, wie Ameisensäure, Chinon u. s. w. oft charakteristisch gefärbte Oxydationsproducte, wie z. B. beim Strychnin. Die Entstehung von gefärbten Oxydationsproducten aus vielen organischen Basen, die sich bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure bilden sollen, beruht bei der Mehrzahl dieser Substanzen auf einer Täuschung. Das Chinetin, Cinchonetin, Morphetin u. s. w. entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd nur dann aus den betreffenden Basen, wenn die Schwefelsäure oder das Bleisuperoxyd mit Salpetersäure verunreinigt waren. Bei der Anwendung reiner Substanzen gehen andere Zersetzungen vor sich.

21) Chlor, Brom und Jod. Diese drei Elemente bringen theils durch indirecte Oxydation der Substanzen, in deren wässerige Lösung sie gebracht werden, theils durch Substitution von Wasserstoff, die sie hervorrufen, charakteristische Farbenerscheinungen oder Fällungen von unlöslichen Oxydations- oder Substitutionsproducten hervor. Sie dienen daher oft zur Entdeckung von Substanzen in Gemengen.

22) Leim. Die Leimlösung wird zum Niederschlagen von Gerbstoffen verwendet. Man bereitet sich eine reine Leimlösung durch Fällen einer Leimlösung, die mit etwas Salzsäure versetzt wurde, mit Alkohol, Auswaschen des Niederschlages mit Weingeist und Lösen des gewaschenen Leims in Wasser.

23) Galläpfelinfusum dient zum Niederschlagen von organischen Basen, so wie zur Fällung einiger Eiweiss-artigen Substanzen aus ihren Lösungen.

Die Benützung der Reagentien kann niemals zur vollkommenen Kenntniss der Zusammensetzung eines Pflanzentheiles führen, da aus dem gleichen Verhalten eines aufgefundenen Stoffes mit einem schon bekannten Körper gegen einige Reagentien auf die Identität beider nicht geschlossen werden darf. Die Reagentien sollen dazu dienen, auf die Gegenwart von Substanzen uns aufmerksam zu machen, die Reagentien sollen uns den Weg zur Trennung von Substanzen, die mit einander gemengt vorkommen, zeigen. Es ist in den ersten Paragraphen angegeben worden, wie man mit verschiedenen Decocten und Infusen eines zu untersuchenden Materiales zu verfahren habe, um bis auf einen gewissen Grad die Bestandtheile von einander zu scheiden. Dabei war natürlich schon von der Anwendung einiger Reagentien die Rede. Es wurde oft die Beschreibung des Ganges der Trennung von Gemengen unterbrochen und dabei gesagt, man habe die weitere Untersuchung mit Hülfe von Reagentien fortzusetzen. Hätte man wollen jedesmal den Gang dabei bis zu Ende beschreiben, so wäre eine zahllose Menge von Wiederholungen unvermeidlich gewesen. Nach dem, was bei den einzelnen, soeben aufgeführten Reagentien angedeutet wurde, ergibt sich leicht, in welcher Weise und zu welchem Zwecke die einzelnen Reagentien benützt werden sollen, da wo in früheren Paragraphen nur kurz darauf hingewiesen wurde, dass man sich zur weiteren Untersuchung der Reagentien zu bedienen habe. Gesetzt, wir haben durch Behandlung des Niederschlages, den Bleizuckerlösung in dem wässerigen Decocte des zu untersuchenden Materiales hervorbrachte, mit Essigsäure, diesen Niederschlag in einen in Essigsäure unlöslichen und einen darin löslichen Theil getrennt, den in Essigsäure gelösten Theil durch Zusatz von Bleiessig in zwei Portionen ausgefällt, indem durch Bleiessig ein Niederschlag entstand, als die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte, während ein zweiter Niederschlag zum Vorschein kam, als die saure Flüssigkeit durch einen weiteren Zusatz

von Bleiessig neutralisirt worden war, gesetzt wir haben durch Behandlung der beiden Bleisalze mit Alkohol, sie in einen in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen Theil geschieden und so vier Portionen von Bleisalzen aus dem in Essigsäure löslichen Theile des durch Bleizucker in dem wässerigen Decocte des zu untersuchenden Materiales hervorgebrachten Niederschlages erhalten; wir haben den in Essigsäure unlöslichen Theil dieses Niederschlages unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit und durch fractionirte Fällung mit Bleizucker zehn Bleisalze niedergeschlagen, so haben wir auf diese Weise aus dem einzigen Niederschlage der durch Bleizucker in dem wässerigen Decocte des zu untersuchenden Materiales gefällt worden war, vierzehn Bleisalze dargestellt. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff erhalten wir vierzehn wässrige Lösungen, die nun durch Reagentien zu prüfen sind. Es versteht sich nun von selbst, dass gewisse Reagentien hier nicht angewendet zu werden brauchen, da von den Körperclassen, bei welchen sie mit Erfolg Verwendung finden, keine Repräsentanten in diesen Flüssigkeiten enthalten sein werden. Wir werden in dem durch Bleizucker hervorgebrachten Niederschlage theils unorganische, theils organische Säuren an Bleioxyd gebunden finden, keine indifferenten Kohlehydrate, und da deren Fällung durch die freiwerdende Essigsäure gehindert worden sein musste, keine Basen. Die allgemein vorkommenden Pflanzensäuren, wie Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Fumarsäure oder Aconitsäure, die Gerbsäuren, der Gallussäure entsprechende Säuren, Substanzen, welche so häufig verbreitet im Pflanzenreiche sind, diese werden bei Untersuchung von Rinden, Blättern, Stengeln und Blüthen in diesem Niederschlage enthalten sein. Farbstoffe, oft durch Oxydation von Gerbstoffen gebildet, oder durch deren Spaltung, hervorgegangen aus farblosen Stoffen, gelatinöse Körper aus der Classe der Pektinverbindungen sind nicht selten darin vorhanden. Farbstoffe und Pektinkörper sind bei der Zersetzung der Bleiverbindungen durch Schwefelwasserstoff oft ganz im Schwefelblei zurückgeblieben, theils weil das Schwefelblei ähnlich wie Thierkohle wirkt, theils weil sie in dem wässerigen Decocte in Form von löslichen Salzen zugegen waren. Bei der Fällung durch Bleizucker ist die Base des löslichen Salzes als essigsaures Salz entfernt worden, die Säure mit dem Bleioxyd niedergefallen und bei dem Schwefelblei zurückgeblieben, weil sie in freiem Zustande in Wasser unlöslich ist. Kehren wir zu den vierzehn Flüssigkeiten zurück.

Es versteht sich von selbst, dass wir es nicht mit den Lösungen von vierzehn eigenthümlichen Körpern zu thun haben werden. Mancher Körper wird nur in einer oder höchstens zweien dieser Flüssigkeiten enthalten sein, ein anderer Bestandtheil aber in sechs oder acht dieser Flüssigkeiten vorkommen, in jeder mit anderen Mengen eines Bestandtheiles oder mit anderen Bestandtheilen verunreinigt, vielleicht in einer dieser Flüssigkeit ganz rein. Es wird durch eine Anzahl Reagentien das Nähere sich ermitteln lassen. Es ist klar, dass dasselbe Reagenz stets auf alle Fractionen der Flüssigkeit angewendet werden muss. Wir setzen z. B. zu einigen Tropfen, die wir von jeder der vierzehn Flüssigkeiten zu diesem Zwecke genommen haben, einen Tropfen der Eisenchloridlösung hiezu. Dadurch entsteht in mehreren der Proben eine intensive, in einigen Proben eine weniger intensive, in anderen Proben keine Färbung, oder es entsteht in einigen dieser vierzehn Flüssigkeiten eine andere Färbung durch dieses Reagenz als in den Uebrigen. Ebenso versetzen wir Proben von allen vierzehn Flüssigkeiten mit einem zweiten Reagenz, u. s. f. Dadurch lässt sich nun ermitteln, wie viele verschiedene Bestandtheile in den vierzehn Flüssigkeiten enthalten sind, es lässt sich ferner auffinden, durch welche Mittel ein jeder der vorhandenen Bestandtheile von den übrigen geschieden werden kann. Die weitere Untersuchung kann lediglich nur unter Zuhülfenahme der Elementaranalyse ausgeführt werden. Durch die Elementaranalyse allein kann die Identität eines aufgefundenen, von anderen begleitenden Bestandtheilen getrennten Stoffes mit einem bekannten Stoffe bewiesen und festgestellt werden. Die Gleichheit in vielen Reactionen ist bei manchen Stoffen so gross, dass wir sie für identisch halten könnten, die Elementaranalyse zeigt uns, dass wir es mit verschiedenen Körpern zu thun haben, z. B. mit zwei Gliedern einer Reihe von homologen Substanzen, die einander in der Reihe zunächst stehen, u. s. w. Oft dagegen scheinen Körper in manchen Eigenschaften von einem bekannten Körper verschieden, während wir durch die Elementaranalyse belehrt werden, dass eine vollkommene Identität stattfindet und die Verschiedenheit in manchen Eigenschaften nur in Verunreinigungen ihren Grund haben, die in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie auf das Resultat der Analyse keinen bemerkenswerthen Einfluss haben.

§ 6.

Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

Zur Vollständigkeit einer Anleitung zur Analyse von Vegetabilien würde es gehören, die Methoden anzugeben, deren man sich zu bedienen hat, um die einzelnen Bestandtheile, welche man aufgefunden hat, der Menge nach zu bestimmen, in welcher sie in einer Pflanze oder in einem Pflanzentheile enthalten sind. Es ist oft in pharmaceutischer oder technischer Beziehung von Wichtigkeit, den Gehalt eines Pflanzentheiles oder seltener einer ganzen Pflanze an irgend einem Bestandtheile oder mehreren Bestandtheilen genau zu kennen. Eine Anleitung zu einer vollständigen, quantitativen Analyse eines Pflanzentheiles lässt sich heut zu Tage nicht geben, da kaum eine vollständige, qualitative Analyse irgend eines Pflanzentheiles oder einer Pflanze vorliegt. Es versteht sich von selbst, dass es unmöglich ist, Trennungsmethoden für Stoffe anzugeben, die unbekannt sind, deren Löslichkeitsverhältnisse eben so unbekannt sind, wie die ihrer Verbindungen, von deren Existenz wir nichts wissen. Allein auch bei den Pflanzentheilen, welche nur bekannte Stoffe enthalten, lässt sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung derselben nicht durchführen, da die meisten bekannten Stoffe doch zu wenig genau untersucht sind, als dass sich auf die Kenntnisse ihrer Eigenschaften und der Eigenschaften ihrer Verbindungen eine Methode der Trennung gründen liesse. Ein anderer Umstand macht die quantitative Bestimmung, selbst wenn wir die Mittel kennen, die einzelnen Bestandtheile von einander zu trennen, beinahe unmöglich. Es ist nämlich ein vollkommenes Erschöpfen eines zu untersuchenden Pflanzentheiles beinahe unausführbar, da ein Zerkleinern desselben in der Art, dass jede Zelle zerrissen und ihr Inhalt der Einwirkung einer Flüssigkeit blossgelegt wird, nicht möglich ist. Es bleibt also stets eine bald grössere, bald kleinere Menge der zu bestimmenden Bestandtheile in dem zu untersuchenden Materiale zurück. Es lässt sich durch einen Versuch leicht bestimmen, wie viel Chinin aus einer Chinarinde ausgezogen werden könne, während es seine bedeutenden Schwierigkeiten hat, zu bestimmen, wie viel Chinin in dieser Rinde enthalten ist, da stets etwas Chinin in der Rinde zurückbleibt. Ich glaube, dass es ganz nutzlos wäre, hier Methoden anzugeben, die dazu ausgemittelt wurden, um in bestimmten Pflanzentheilen einen oder den andern Bestandtheil quantitativ zu bestimmen, z. B. den Stärkegehalt in einem Samen oder Knollen, den Zuckergehalt einer

Rübe, den Chiningehalt einer Chinarinde u. s. f. Um eine quantitative Analyse auszuführen, muss eine vollständige, qualitative Analyse des Materiales vorliegen und die einzelnen Bestandtheile müssen genau studirt sein, man muss nicht nur ihre Löslichkeitsverhältnisse und die ihrer Verbindungen kennen, sondern ihre Zersetzungsproducte, die Eigenschaften derselben, die Menge, in welcher sie auftreten u. s. f. genau studirt haben. Es lässt sich also nur Fall für Fall, für einzelne Theile einer bestimmten Pflanze eine Methode der quantitativen Analyse ausmitteln, nachdem die erwähnten mühsamen und zeitraubenden Vorarbeiten vollkommen durchgeführt sind. Eine allgemeine Methode aber ist darum nicht möglich anzugeben, weil ein einziger, bisher unbekannter Stoff, wenn er neben sonst wohl bekannten Bestandtheilen vorkommt stets die Aenderung des ganzen Ganges nach sich ziehen müsste. Die Mehrzahl der quantitativen Analysen, an denen wir keinen Mangel haben, sind als nicht gemacht anzusehen. Sie können nur als qualitative Analysen auf eine Beachtung Anspruch machen. Abgesehen von pharmaceutischen oder technischen Rücksichten, die in einzelnen Fällen eine annähernd richtige, quantitative Bestimmung eines oder des andern Bestandtheiles in einem bestimmten Materiale wünschenswerth erscheinen lassen, kann eine genaue quantitative Analyse nur den Zweck haben, uns ein richtiges Bild von der normalen Zusammensetzung der Theile einer Pflanze zu geben. Diesen Zweck erfüllt aber eine noch so genaue Analyse niemals. So wenig wir im Stande sind, aus einer vereinzelt Aschenanalyse einen gültigen Schluss zu ziehen auf den normalen Gehalt einer Pflanze an gewissen Bodenbestandtheilen, eben so wenig lässt sich aus der einzelnen Analyse, welche mit besonderer Rücksicht auf die organischen Bestandtheile ausgeführt wurde, ein Schluss ziehen auf die Normalzusammensetzung eines Gewächses oder eines Pflanzentheiles. Ob wir bei einer solchen Analyse zehn oder dreissig Procente Zucker finden, ist ganz gleichgültig. Wir erfahren durch diese Bestimmung nur, dass in einem bestimmten Theile einer gewissen Pflanze unter bestimmten Umständen zehn oder dreissig Procente Zucker enthalten sind, wir erfahren aber nicht, ob dieser Zuckergehalt unter allen Umständen constant bleibe, wenn nicht, ob der gefundene Gehalt das Maximum oder Minimum des Zuckergehaltes sei oder zwischen beiden Extremen in der Mitte liege. Wie mit dem beispielsweise angeführten Zuckergehalte, wird es sich mit jedem andern Bestandtheile verhalten. Ob mit der Vermehrung des einen Bestandtheiles sich die Menge eines zweiten und dritten vermehre oder vermindere und dergleichen Fragen werden unbeantwortet bleiben.

Quantitative Analysen werden uns also nur dann einen Aufschluss geben, das heisst, uns die Normalzusammensetzung eines Pflanzentheiles kennen lehren, wenn sie in grösserer Anzahl ausgeführt werden mit Materialien, die von Pflanzen in bestimmten Entwicklungs-epochen gesammelt wurden, von Pflanzen, die unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen, auf verschiedenen Standorten sich entwickelt hatten, deren Alter wir genau kennen u. s. f.

Diese Untersuchungen, welche nöthig wären, um über die normale Zusammensetzung eines einzigen Pflanzentheiles Aufschluss zu geben, würden die Thätigkeit eines Chemikers Jahre lang in Anspruch nehmen. Es ist somit wenig Aussicht vorhanden, dass wir in nächster Zukunft die Resultate solcher Untersuchungen in die Hände bekommen werden.

Aus den eben angeführten Gründen haben wir auch keinen Massstab zur Beurtheilung der Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Resultate von quantitativen Analysen, wenn deren mehrere von verschiedenen Autoren über ein und dasselbe Material vorliegen und die Quantitäten verschiedener Bestandtheile in den verschiedenen Analysen bedeutend differiren. Einzelne, genaue quantitative Analysen bringen daher im Verhältnisse zu der Mühe und dem Zeitaufwande, der damit verbunden ist, so wenig Nutzen, dass es zweckmässiger ist sie zu unterlassen. Es mag unter Umständen immerhin die quantitative Bestimmung eines Bestandtheiles in einem Material nothwendig erscheinen, um darnach den Werth desselben als Arzneimittel oder Handelswaare überhaupt zu bestimmen. Es haben derlei Bestimmungen eines Bestandtheiles mit Vernachlässigung aller übrigen verhältnissmässig wenig Schwierigkeit und werden sich die entsprechenden Methoden leicht finden lassen, wenn eine gute, qualitative Analyse des Materials vorliegt.

In Betreff dieser quantitativen Bestimmungen einzelner Bestandtheile soll hier nur auf einen Umstand die Aufmerksamkeit gelenkt werden, der von besonderer Wichtigkeit ist. Die Kenntniss der Bestandtheile eines zu untersuchenden Materiales lehrt uns häufig, dass es ganz unmöglich ist, zwei Bestandtheile von einander so zu scheiden, dass wir den einen davon ohne allen Verlust rein darstellen können. In solchen Fällen oder auch wenn die Trennung nur durch zeitraubende Operationen zu ermöglichen wäre, verdient die Möglichkeit der indirecten Bestimmung eines Bestandtheiles unsere ganze Aufmerksamkeit. Diese Methode der Bestimmung eines Bestandtheiles ist keineswegs neu. Seit langer Zeit weiss man den Zuckergehalt aus der Menge des Alkohols zu bestimmen, die man durch Gährung

dieses Zuckers erhält. Man hat Vorschriften wie der Stärkegehalt zu bestimmen sei aus der Menge des Zuckers, welcher aus der Stärke durch verschiedene Mittel erzeugt werden kann. Derlei indirecte Bestimmungen sind oft sehr leicht ausführbar in Fällen, wo eine directe Bestimmung unendlich schwierig oder ganz unmöglich ist. Die Menge der Caïncasäure in der Caïncawurzel zu bestimmen gehört zu den Unmöglichkeiten; die Caffegerbsäure lässt sich nicht ganz genau von der Caïncasäure so trennen, dass wir Letztere ohne Verlust rein erhalten. Die Caffegerbsäure, in ihrer wässerigen Lösung mit Salzsäure versetzt und erwärmt, gibt kein unlösliches, oder schwer lösliches Spaltungsproduct, wohl aber die Caïncasäure. Behandeln wir ein Gemenge beider Substanzen mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, so erhalten wir leicht das Spaltungsproduct der Caïncasäure und können seine Menge bestimmen. Dieses Product ist sehr schwer aber nicht unlöslich in der Flüssigkeit, woraus es sich abgeschieden hat. Wissen wir durch Versuche, die wir angestellt haben, wie viel Procente von dem schwerlöslichen Spaltungsproduct die reine Caïncasäure liefert und kennen wir die Löslichkeit dieses Spaltungsproductes sowie die Menge der Flüssigkeit, somit das Quantum des Spaltungsproductes, welches darin gelöst bleibt, so können wir in kurzer Zeit die Menge der Caïncasäure auf das Genaueste mit Leichtigkeit bestimmen. Derlei indirecte Bestimmungen lassen sich in einer Menge von Fällen ausführen ohne alle Schwierigkeit und in sehr kurzer Zeit. Die von *Fresenius* zuerst bei Mineralanalysen eingeführte Correction für die Löslichkeit der schwerlöslichen Niederschläge darf hier nie ausser Acht gelassen werden.

§ 7.

Mikroskopische Untersuchung mit Hülfe von Reagentien.

Zu wiederholten Malen wurde die Behauptung geäußert, dass eine chemische Analyse nur dann als vollendet anzusehen sei, wenn sie uns nicht nur die Bestandtheile eines Pflanzentheiles kennen lehrt, sondern auch mit Zuhülfenahme des Mikrosopes so durchgeführt wird, dass wir erfahren, in welcher Form und an welchem Orte sich die einzelnen Bestandtheile in dem untersuchten Materiale finden, ob sie in Form von Krystallen oder in Form amorpher Massen oder in gelöster Form im Zelleninhalte vorkommen oder einen Bestandtheil der Zellenwände, ihrer Verdickungsschichten u. s. w. ausmachen und dergleichen mehr. Es ist gewiss, dass wir erst dann sagen können,

wir kennen eine Pflanze oder einen Pflanzentheil, wenn unsere Untersuchungen in anatomischer und chemischer Richtung gleich vollständig und gleichsam in ein Ganzes verschmolzen sind. Entschieden unwahr ist aber die angeführte Behauptung vom chemischen Standpunkte, wenn auch richtig vom botanischen oder pflanzenphysiologischen. Die chemische Untersuchung hat die Aufgabe uns darüber zu belehren, welche Bestandtheile (und in welchen Mengen, die natürlich zwischen bestimmten Extremen schwanken) eine Pflanze enthält.

Was den Ort anbelangt, an dem sich ein Bestandtheil befindet, so ist die Frage darnach nicht chemisch, wenn es auch in der Natur der Sache liegt, dass sie mit chemischen Hilfsmitteln vielleicht allein oder wenigstens leichter und sicherer als ohne diese beantwortet werden kann.

In der Physiologie, in der Geologie und anderen Wissenschaften gibt es Aufgaben in Fülle, die nur derjenige zu lösen im Stande sein wird, der eine gewisse Summe von chemischen Kenntnissen sich eigen gemacht hat. Desshalb sind eben diese Aufgaben demnach physiologische oder geologische und die Physiologie oder Geologie ist eben deshalb keine Chemie, wenn man sie auch ohne chemische Kenntnisse nicht studiren, noch weniger wesentlich fördern kann. Wenn der Chemiker aus den Resultaten dreier Elementaranalysen das arithmetische Mittel nimmt, so ist er kein Rechenmeister, obwohl er rechnen gelernt haben muss, um diese Operation auszuführen und wenn ein Chemiker auf den merkwürdigen Einfall kömmt das Mittel seiner Analysen nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen, so ist er dennoch kein Mathematiker. Der Mineralog ist kein Chemiker, wenn er ein Mineral mit dem Löthrohre prüft.

Um auf die mikroskopische Untersuchung mit Hülfe von Reagentien zurückzukommen, so versteht es sich wohl von selbst, dass sie erst dann unternommen werden kann, wenn bereits eine genaue, qualitative Analyse des zu untersuchenden Materiales vorausgegangen ist und man das Verhalten der einzelnen Bestandtheile gegen Reagentien genau erforscht hat. Es versteht sich von selbst, dass man nicht mit fünf oder sechs Reagentien eine derartige Untersuchung wird ausführen können, was Einige noch heut zu Tage für möglich zu halten scheinen. Man wird sich mit dem Gedanken vertraut machen müssen, dass man unter dem Mikroscope genau so reagiren müsse, wie ohne Mikroskop. Kein Mensch glaubt, dass man einfachere Methoden bei einer chemischen Analyse in Anwendung bringen und

sich mancher Reagentien entschlagen könne, wenn man Brillen dazu aufsetzt. Ein Mikroskop ist aber eben nichts als eine Brille, die uns gestattet, Dinge wahrzunehmen, die wir mit freiem Auge wegen ihrer Kleinheit nicht sehen können, es erspart uns keine chemische Operation und kein chemisches Reagenz, so wenig als eine Brille einem kurzsichtigen oder weitsichtigen Chemiker derlei zu ersparen im Stande ist. Was man unter dem Mikroscope mit Hülfe von Reagentien sieht, wird man nur dann verstehen, wenn man durch eine vorhergehende Analyse die Bestandtheile genau kennen gelernt hat. Wer mit Hülfe von Reagentien unter dem Mikroscope ohne vorhergegangene Analyse und ohne vorausgehendes Studium der Bestandtheile etwas zu erfahren strebt, gleicht einem Menschen, der ein Buch, das in einer ihm unbekannten und daher unverständlichen Sprache geschrieben ist, mit einer Loupe zu lesen versucht. Der Erfolg wird ganz derselbe sein, er wird nach gethaner Arbeit so wenig wissen als vor deren Beginnen. Der Pflanzenanatom ist ganz in seinem Rechte, wenn er durch Anwendung einiger weniger Reagentien sein Ziel zu erreichen strebt und sich die Beobachtung erleichtert und möglich macht, indem er durch wenige chemische Agentien gewisse Umrisse schärfer hervortreten, oder einzelne Stoffe verschwinden lässt, welche die Beobachtung hinderten. Allein in chemischer Beziehung folgt aus diesen Beobachtungen nichts, als dass Stoffe vorhanden sind, die sich gegen gewisse Reagentien ebenso verhalten wie viele Hunderte von anderen Stoffen, die wir theils genauer, theils sehr wenig oder nicht kennen. Stoffe, die durch Jod braun gefärbt werden, solche, die durch Schwefelsäure bei Zusatz von Zucker sich roth färben u. s. w. gibt es in unzähliger Menge. Aus solchen Reactionen auf die Gegenwart bestimmter Körper, ja nur gewisser Körperclassen schliessen zu wollen, ist eine Thorheit.

Eine Methode für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzentheilen zu geben, deren Zusammensetzung zuvor genau ermittelt wurde und deren Bestandtheile in Beziehung auf ihr Verhalten gegen die verschiedensten Reagentien genau untersucht wurden, ist heut zu Tage eine Unmöglichkeit. Man hat dabei eine Masse von Schwierigkeiten zu überwinden und oft ist das Resultat der Untersuchung ein zweifelhaftes, wenn auch ein wahrscheinliches, wie oft und umsichtig man auch die Beobachtungen gemacht haben mag, wenigstens in Betreff eines oder auch mehrer Bestandtheile, wenn es auch oft keine Schwierigkeit hat in Betreff anderer Bestandtheile sich Gewissheit zu verschaffen.

§ 8.

S c h l u s s.

Ich glaube, so weit es bei dem gegenwärtigen Standpunkte unseres Wissens ausführbar war, eine Methode der Untersuchung von Vegetabilien oder ihren Theilen gegeben zu haben, die nicht leicht einen Körper übersehen lässt, der sich darin als Bestandtheil vorfindet. Ich glaube auch, dass man bei Befolgung dieser gegebenen Methode leicht bei einiger Aufmerksamkeit die geeigneten Trennungsmethoden wird ausmitteln können, um sich von den einzelnen Bestandtheilen so viel zu verschaffen, als nöthig ist, um eine nähere Untersuchung derselben vorzunehmen, die uns dann wieder nützliche Winke zur Ausmittlung einer verbesserten Trennungsmethode geben wird. Wenn es sich um die nähere Untersuchung eines Bestandtheiles und somit um die Darstellung einer hinreichenden Menge desselben zu diesem Behufe handelt, wäre es eine unnöthige Mühe und ein unnützer Zeitverlust, wenn man den hier beschriebenen Gang verfolgen wollte, um alle Körper, die gleichzeitig vorhanden sind, zu trennen und darzustellen. Man kömmt oft sehr schnell zum Ziel, wenn man zur Darstellung eines Bestandtheiles eine besondere Menge des Materials verwendet und bei dessen Bearbeitung lediglich auf diesen einen Bestandtheil Rücksicht nimmt und auf die Gewinnung der übrigen Bestandtheile Verzicht leistet. Diese kürzeren und einfacheren Methoden zur Darstellung einzelner Bestandtheile können aber nur aus den Erfahrungen hervorgehen, welche wir bei einer systematischen Analyse gemacht haben, die uns vorerst alle anwesenden Bestandtheile kennen lehrt und uns die Mittel gibt, kleinere Mengen der einzelnen Bestandtheile darzustellen, um ihr Verhalten gegen andere Körper so weit zu untersuchen, als es eben nöthig ist, um nach diesen Erfahrungen Darstellungsweisen ausfindig zu machen, die uns die Gewinnung grösserer Mengen der Bestandtheile zur weiteren Untersuchung derselben in möglichst kurzer Zeit und mit dem geringsten Kostenaufwande ermöglichen.

Hat man von allen Bestandtheilen die hinreichenden Quantitäten in einen annähernd reinem Zustande dargestellt, dann ist es die nächste Aufgabe, diese Körper vollends zu reinigen. Diese vollkommene Reindarstellung hat oft keine Schwierigkeit, wie dieses z. B. bei leicht krystallisirbaren Körpern der Fall ist, oder bei flüchtigen, wenn sie neben nichtflüchtigen Körpern vorkommen, oder neben

flüchtigen, von denen sie in Hinsicht ihres chemischen Charakters weit verschieden sind. Ueberhaupt sind Körper von entschiedenem Charakter einer Säure oder einer Base leicht rein zu erhalten, wenn sie mit indifferenten Substanzen gleichzeitig vorkommen, ebenso alle Körper, die, wenn auch selbst nicht krystallisirbar, fähig sind, Verbindungen einzugehen, welche leicht krystallisirt erhalten werden können. Dagegen ist es äusserst schwierig, indifferente, amorphe Substanzen, wenn sie mit einander gemengt vorkommen, vollkommen zu scheiden und die einzelnen Bestandtheile solcher Gemenge rein darzustellen. Das Schwierigste ist aber oft nicht die Reindarstellung, sondern die Herstellung des Beweises, dass die Substanz rein dargestellt sei. Es ist oft möglicherweise die Reindarstellung sehr schnell gelungen, aber wir haben keine Kennzeichen der Reinheit der dargestellten Substanz. Dieser Fall tritt oft bei amorphen und indifferenten Bestandtheilen von Vegetabilien ein. Es gibt oft kein anderes Mittel über die Reinheit der Substanz Sicherheit zu erhalten, als die Elementaranalyse, ausgeführt mit Proben der Substanz, die man auf verschiedene Weise aus demselben Pflanzentheile dargestellt, oder wo möglich aus verschiedenen Theilen einer Pflanze genommen hat. Die vollkommene Uebereinstimmung in den Resultaten der Analysen dieser verschiedenen Proben derselben Substanz gibt erst einen Beweis für die Reinheit derselben. Die einzelnen Bestandtheile eines Pflanzentheiles, welche wir im reinen, isolirten Zustande dargestellt haben, sind nun das Material der weiteren, chemischen Untersuchung. Die Elementaranalyse dieser Substanzen, zusammengehalten mit den Reactionen dieser Körper wird uns Aufschluss geben, ob ein gefundener Bestandtheil mit einem schon bekannten Körper identisch ist oder nicht. Die genaue Untersuchung, deren Ausführung keinen Gegenstand der vorliegenden Analyse ausmachen kann, wird uns die Constitution der einzelnen Bestandtheile kennen lehren. Aus diesen Kenntnissen ergibt sich dann eine Einsicht in den Zusammenhang zwischen den einzelnen Bestandtheilen, d. h. unsere Untersuchung wird für die Pflanzenphysiologie ebenso brauchbare Resultate liefern, wie für die Chemie selbst. Einen wesentlichen Vortheil erreichen wir bei diesen Untersuchungen, wenn wir nicht nur die verschiedenen einzelnen Theile einer Pflanze, sondern auch diese einzelnen Theile in verschiedenen Entwicklungsperioden zum Gegenstande unseres Studiums machen. Die Beobachtungen über die Hervorbildung eines Stoffes aus einem oder mehreren anderen bringen am leichtesten Licht in das Dunkel, in welches der Stoffwechsel der Pflanzen für uns gehüllt ist. Genaue Analysen der

Pflanzen oder vielmehr ihrer Theile in ihrem Zusammenhange und ihrer allmählichen Entwicklung sind somit ein Mittel nicht nur unsere chemischen, sondern auch unsere physiologischen Kenntnisse auf eine ausgiebige Weise zu erweitern. In der Hoffnung, durch die vorliegende Anleitung zur Ausführung der Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen etwas zur Erreichung dieses Zweckes beigetragen zu haben, übergebe ich diese Blätter dem nachsichtigen Urtheile der Sachverständigen und jenen Arbeitslustigen auf diesem Felde, die keine Gelegenheit hatten, aus eigener Erfahrung sich eine Methode der Analyse der Pflanzen zu schaffen. Möge eine Erleichterung ihrer Mühe und eine Ersparniss an Zeit für sie durch die Benützung der vorliegenden Schrift erwachsen.

VERBESSERUNGEN.

p. 49 Z. 19 v. unten lies Verbindung statt Vorgang.

„ 50 ist vor dem Absatze „Hat man durch diese Versuche gefunden u. s. w.“ der auf p. 49 irrig stehende Abschnitt „Phosphormolybdänsäure u. s. w.“ einzuschalten.

I N H A L T.

	Seite
VORWORT	III
EINLEITUNG	1
I. ABSCHNITT	8
Mechanische Behandlung des Materiales als Vorbereitung zur Untersuchung	8
Ueber den Zustand des zu untersuchenden Materiales und dessen zur	
Untersuchung erforderliche Menge	11
Behandlung des Materiales mit verschiedenen Lösungsmitteln	14
I. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit kochendem	
Wasser	15
II. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit kaltem Wasser	18
III. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit angesäuertem Wasser	18
IV. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit ammoniakalischem	
Wasser	19
V. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Weingeist	19
VI. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Aether	22
VII. Behandlung des zu untersuchenden Materiales mit Weingeist, dem	
Kali oder Ammoniak in kleiner Menge zugesetzt wurde	23
II. ABSCHNITT	24
Weitere Untersuchung der sieben verschiedenen Lösungen und des beim	
Auskochen mit Wasser erhaltenen Destillates	24
I. Untersuchung des wässerigen Decoctes und des dabei erhaltenen	
Destillates	24
A. Untersuchung des Destillates	24
B. Untersuchung des Decoctes	36
II. Untersuchung des kalt bereiteten, wässerigen Infusums	67
III. Untersuchung des durch ungesäuertes Wasser erhaltenen Auszuges	68

	Seite
IV. Untersuchung des durch ammoniakalisches Wasser erhaltenen Aus- zuges	71
V. Untersuchung des weingeistigen Auszuges oder Decoctes	72
a. Ausscheidungen aus dem weingeistigen Auszuge oder Decocte	72
b. Wässeriger Rückstand nach Entfernung des Alkohols aus dem weingeistigen Auszuge oder Decocte	81
VI. Untersuchung des Aetherauszuges	84
VII. Untersuchung des Auszuges mit ammoniakalischem oder kalihaltigem Weingeiste	85
III. ABSCHNITT , ...	88
Reagentien und deren Anwendung	88
Quantitative Bestimmung der Bestandtheile	101
Mikroskopische Untersuchung mit Hülfe von Reagentien	105
Schluss	108

Rochleder, Friedrich

Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen

Würzburg 1858

Chem. 257 qm

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073656-7